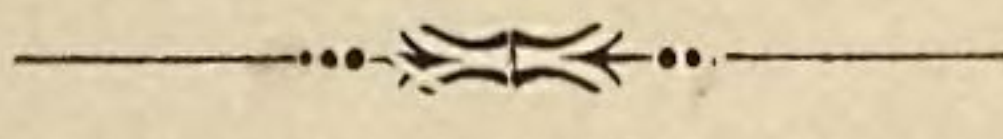


Ueber
Halogen-Derivate und Sulfonsäuren
des Ortho-Kresols.



INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.
VON
URBAN ARTHUR JACKSON
AUS
MANCHESTER, ENGLAND.



FREIBURG IN BADEN
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI H. M. POPPEN & SOHN.
1888.

Top

Historical and Philosophical

des Mittelalters

ANALYTICAL DISSERTATION

ON THE HISTORY OF

PHILOSOPHY IN THE MIDDLE

AGES

BY JOHN PHILIPSON, ESQ.

OF

UNIVERSITY OF FREIBURG I. B.

OF

URBAN ARTHUR JACKSON

OF

MANCHESTER ENGLAND

PRINTED IN 1868

BY THE UNIVERSITY OF FREIBURG I. B.

OF

Seinem theuren Vater
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

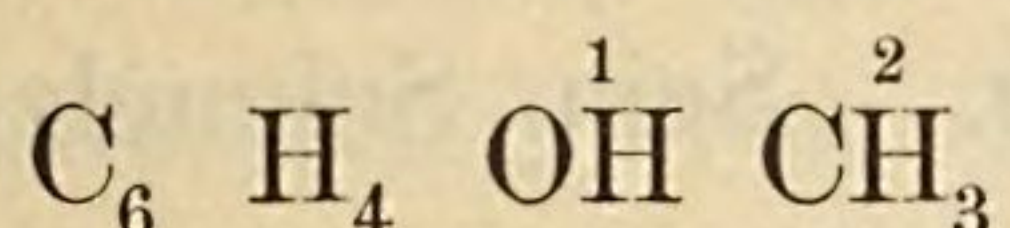
vom

Verfasser.

Erst nach dem Tode
in die uns überlassen

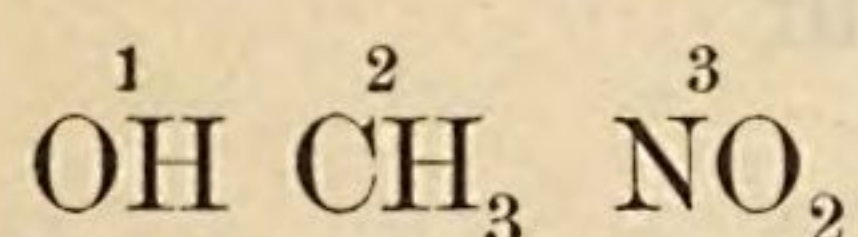
Gegeben

Von Derivaten des Orthokresols:



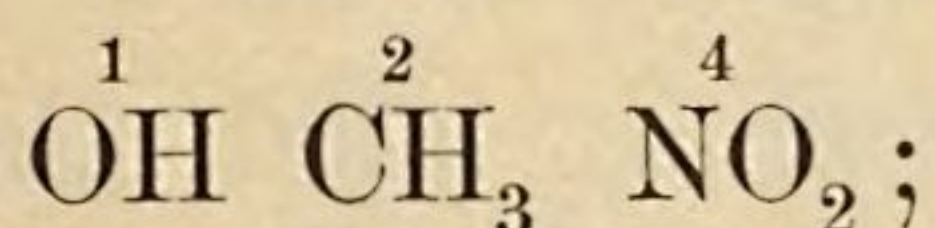
sind bisher verhältnissmässig nur wenige bekannt und genauer untersucht. Am besten studirt sind die Nitroderivate, und zwar kennen wir die 4 theoretisch möglichen Mononitrokresole, 1 Dinitrokresol und 1 Trinitrokresol.

Das Mononitroorthokresol von der Structur

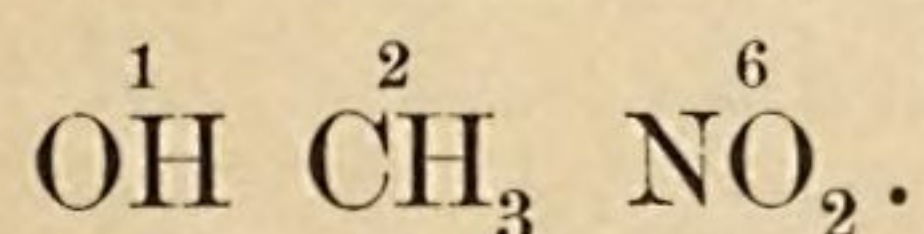


ist von Ulmann¹⁾ über die Diazoverbindung aus dem entsprechenden Nitrotoluidin erhalten worden: Es besitzt einen intensiv süssen Geschmack und schmilzt bei 142—143° C.

Beim Nitriren des Orthokresols entstehen 2 Mononitrokörper: Der eine ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, schmilzt nach Nevile und Winther bei 94—95° C., nach Hirsch²⁾ bei 79—85° C. und besitzt die Structur

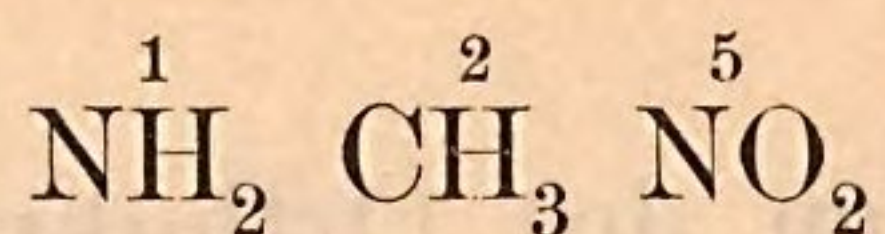


Der zweite ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, schmilzt bei 69,5° C. und hat die Formel:



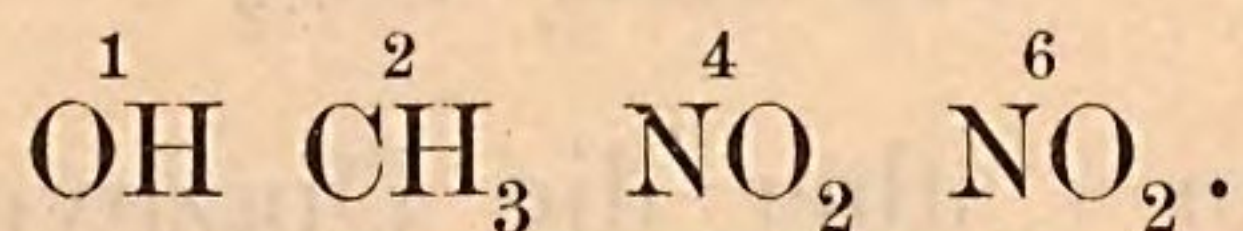
¹⁾ Berl. Ber. 17. p. 1961. ²⁾ Berl. Ber. 18. p. 1512.

Das vierte und letzte Mononitrokresol ist von Nölting u. Collin¹⁾ durch Diazotiren des Allometanitroorthotoluidins



erhalten worden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 107—108° C.

Das einzige bisher bekannte Dinitroorthokresol entsteht bei energischem Nitriren des Orthokresols, sowie durch Diazotirung des entsprechenden Dinitrotoluidins und besitzt nach Nölting und Salis²⁾ die Structur



Es schmilzt bei 85—86° C. und bildet einen Bestandtheil des Saffransurrogats.

Ebenso ist bisher nur ein bei 102° C. schmelzendes Trinitroorthokresol von Nölting und Collin³⁾ dargestellt, dessen Structur noch nicht bekannt ist.

¹⁾ Berl. Ber. 17. p. 269. ²⁾ Berl. Ber. 14. p. 987. ³⁾ Berl. Ber. 17. p. 270.

Weit weniger untersucht als die Nitroverbindungen sind bisher die Halogenderivate des Orthokresols, denn mit Sicherheit ist nur ein Dichlorderivat bekannt durch Chloriren des Orthokresols von Claus und Riemann,¹⁾ sowie von Claus und Schweitzer²⁾ erhalten, und ebenso das entsprechende Dibromkresol von Werner³⁾ durch Bromiren mit Bromwasser dargestellt.

Ueber ein Monobromorthokresol findet sich allerdings eine Angabe von Wroblevsky⁴⁾. Jedoch haben meine Versuche gezeigt, dass der von Wroblevsky beschriebene Körper nicht das ist, wofür ihn sein Entdecker ausgibt.

Am wenigsten mit einander in Einklang zu bringen und wohl am meisten revisionsbedürftig sind die Resultate, welche verschiedene Forscher bei den Versuchen Sulfonsäuren des Orthokresols darzustellen, erhalten haben. Besonders bei Durchsicht einer ganz kürzlich erschienenen Arbeit von A. Hantke⁵⁾ über die Sulfonirung des Orthokresols kann man sich der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass die von diesem Forscher erhaltenen Resultate wohl wesentlich anders zu interpretiren sind, als Jener es thut.

¹⁾ Berl. Ber. 16. p. 1601. ²⁾ Berl. Ber. 19. p. 927. ³⁾ Bl. 46. p. 278. ⁴⁾ Ann. 168. p. 165. ⁵⁾ Berl. Ber. 20. p. 3209.

In Folge dieser Sachlage hat mich Herr Prof. Ad. Claus zu dem Versuche veranlasst, die in den bisherigen Arbeiten über Orthokresolderivate sich findenden vielfachen Widersprüche aufzuklären und gleichzeitig den Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete zu erweitern; und ich hoffe, dass mir die Lösung dieser Aufgabe in einigen Fällen gelungen ist.

Wroblevsky erhielt, wie erwähnt, (vide p. 6) durch Diazotiren von Parabromorthotoluidin und Destillation des Diazosulphats mit Wasserdampf einen in schönen goldglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, welchen er als Monobromorthokresol beschrieben hat.

Nun stimmen aber die von dem genannten Forscher für seine Substanz gefundenen Eigenschaften durchaus nicht mit den voraussichtlichen Eigenschaften eines bromirten Kresols überein: Der Körper ist in Wasser fast unlöslich, schwerlöslich in Alkohol, leicht sublimirbar, intensiv goldgelb gefärbt, und bildet gelbrothe bis rothe Alkalisalze, leicht löslich in Wasser mit gleicher Farbe.

Durch diese auch in das Handbuch von Beilstein übergegangene Angaben wurde ich zu der Vermuthung geführt, dass Wroblevsky überhaupt nicht wirklich ein Monobromorthokresol in Händen gehabt hat, sondern dass der betreffende Körper wohl eher entweder als ein hydroxylirtes Chinon oder als ein Nitroprodukt anzusehen ist. Besonders die letztere Annahme hat viel für sich, da eine Bildung von Nitrokörpern bei Diazotirungen in Folge von Nebenreactionen leicht verständlich und nicht ohne Analogien ist.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Claus unternahm ich daher eine Wiederholung der Arbeit von Wroblevsky, welche denn in der That die Richtigkeit unserer Annahme ergab:

Es ist mir sowohl gelungen, die Natur des auch von Wroblevsky erhaltenen Körpers aufzuklären, als auch unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen das wahre Parabromorthokresol darzustellen, dessen Eigenschaften von denjenigen des von Wroblevsky beschriebenen Körpers erheblich abweichen.

Im Folgenden möchte ich in Kürze die Versuche beschreiben, welche zu dem angegebenen Resultate geführt haben.

Zunächst stellte ich durch 12stündiges Kochen von Orthotoluidin mit der doppelten theoretischen Menge Eisessig in einem mit Luftkühler versehenen Kolben, und Ausgiessen der Lösung in die 10fache Menge kaltes Wasser das Orthoacettoluid dar, welches nach einmaligem Umkrystallisiren bei 98° C. schmolz.

Zur Ueberführung dieses Produktes in das Parabromacettoluid erwies sich folgende Methode als zweckentsprechend: Das Acetylderivat wurde in der hinreichenden Menge kochenden Wassers

gelöst und diese Lösung unter gutem Umschütteln in die in einem grossen Kolben befindliche 5fache Menge kalten Wassers gegossen. Die klare, ungefähr 30° C. warme Lösung wurde nun mit Bromwasser unter tüchtigem Umschwenken so lange versetzt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch Brom eben dauernd gelblich gefärbt wurde. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Der Schmelzpunkt¹⁾ nach dem Umkrystallisiren war $156\text{—}157^{\circ}$ C. (uncorr.).

Zur Ueberführung des Acetylderivates in das Parabromorthotoluidin wurde es durch 2tägiges Kochen am Rückflusskühler mit der 3—4fachen theoretischen Menge Aetzkali in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade verseift. Sodann wurde bis zur Verjagung des Alkohols eingedampft und mit dem mehrfachen Volum Wasser vermischt. Das anfangs ölförmig ausgeschiedene Bromtoluidin erstarrt nach kurzer Zeit zu einer blätterigen Krystallmasse.

¹⁾ Ann. 168. p. 165.

Parabromorthokresol.

Es war vorauszusetzen, dass die Ausbeute an diesem Körper wesentlich von der Art und Weise der Diazotirung abhängen müsse, und es galt nun zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die gewünschte Reaction am glattesten verläuft. Zunächst wurde versucht, die Bildung des vermuthlichen Nitroproductes dadurch zu vermeiden, oder doch zu mindern, dass nur genau die berechnete Menge Salpetrigsäure zur Verwendung gelangte. Einerseits wurden daher 5—10 Gramm trockenes Parabromtoluidin in der gerade hinreichenden Menge kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung unter guter Kühlung zu einer Auflösung der auf das angewandte Toluidin berechneten Menge Kaliumnitrit in concentrirter Schwefelsäure allmählich hinzugesetzt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde langsam unter Umrühren in die wenigstens 10fache Wassermenge gegossen und nach einstündigem Stehen in der Kälte destillirt. Beim Erwärmen trübt sich die Flüssigkeit, beginnt Blasen von Stickstoff zu entwickeln und mit den Wasserdämpfen geht ein gelbliches Oel über, welches in dem Kühler theilweise zu gelben Krystallen erstarrt.

Das Uebergehende wurde in einer kalten verdünnten Lösung von Natriumcarbonat aufgefangen, worin es sich unter intensiver Rothfärbung der Flüssigkeit vollkommen auflöste. In diese Lösung wurde bis zur Sättigung Kohlensäure-Gas eingeleitet und hierauf mehrmals mit Aether ausgeschüttelt (siehe pag. 12). Der nach dem Abdestilliren der vereinigten ätherischen Auszüge hinterbleibende Rückstand erstarrte nach kurzer Zeit zu einer strahligen Krystallmasse.

Wird diese nach dem Absaugen auf dem Thonteller sublimirt, so werden schöne weisse Nadeln erhalten, welche constant bei 64° C. (uncorr.) schmelzen, bei ca. 235° C. sieden und alle von einem Bromkresol vorauszusetzenden Eigenschaften besitzen.

Brom-Bestimmung.

0,2735 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,2708 \text{ gr. Ag Br} = 0,1153 \text{ gr. Br} = 42,1 \% \text{ Br.}$$

Berechnet für:

$\text{C}_7\text{H}_6 \text{ Br} \cdot \text{OH}$:

Br = $42,78\%$

Gefunden:

$42,13\%$.

Die Ausbeute ist bei genauer Innehaltung der angegebenen Bedingungen befriedigend.

Das **Parabromorthokresol** besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften; es löst sich in den kohlensauren Alkalien, ohne dass Kohlensäure ausgetrieben wird, ebenso in viel Wasser auf, und kann diesen Lösungen durch Ausschütteln mit Aether vollständig entzogen werden.

Verschiedene Versuche, feste Salze dieses Phenols darzustellen, sind resultatlos geblieben: Die Lösung in Aetzkali scheidet selbst beim Verdunsten im Exsiccator über Schwefelsäure das Phenol grösstentheils wieder ab; ebensowenig ist es gelungen, ein Ammonium- oder Silber-Salz zu erhalten. Die sauren Eigenschaften erscheinen auffallenderweise noch schwächer entwickelt, als die des gewöhnlichen Phenols.

Eine heiss gesättigte Lösung des Parabromkresols in Wasser lässt es beim Erkalten in schönen zollangen weissen Nadeln auskrystallisiren.

Die bei der Darstellung des Präparates erhaltene, von dem Aether getrennte intensiv gelbroth gefärbte Sodalösung (siehe pag. 11.) wurde zunächst auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schieden sich schön roth gefärbte Blättchen oder Nadeln eines Natriumsalzes aus.

Die Krystalle wurden abfiltrirt und einmal aus warmem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute war bei der beschriebenen Art der Diazotirung sehr gering und betrug nur einige Procent des Ausgangsmaterials. Zur Darstellung der in dem Natriumsalz vorhandenen Säure wurde die wässerige Lösung desselben mit der hinreichenden Menge Salzsäure zersetzt, und der quantitativ ausfallende citrongelbe krystallinische Niederschlag durch Sublimation gereinigt. — Derselbe sublimirt in schönen citrongelb gefärbten Nadeln, welche bei $88,5^{\circ}$ C. (uncorr.) schmelzen und auch sonst alle Eigenschaften des von Wroblevsky erhaltenen und als Parabromorthokresol angesprochenen Körpers zeigen. Schon die intensive Gelbfärbung desselben, noch mehr aber die Leichtlöslichkeit selbst in Carbonaten und die stark

färbenden Eigenschaften deuten jedoch auf einen Nitrokörper hin. In der That erwies sich derselbe bei der Prüfung mit metallischem Natrium als stickstoffhaltig und nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter konnte in der angesäuerten Lösung Brom nachgewiesen werden. Alles wies demnach darauf hin, dass die vorliegende Substanz ein

nitriertes Bromkresol

ist, was denn auch unzweifelhaft durch die Analyse bestätigt wurde.

Stickstoff-Bestimmung.

0,2238 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 12,3 \text{ cc. N. Temp. } 15^{\circ} \text{ C. Barometer } 732^0 \\ = 6,14\% \text{ N.} \end{aligned}$$

Brom-Bestimmung.

0,2192 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0,1714 \text{ gr. AgBr} &= 0,0915 \text{ gr. Br} \\ &= 33,40\% \text{ Br.} \end{aligned}$$

Elementar-Analyse.

0,2280 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0,0541 \text{ gr. H}_2\text{O} &= 0,00611 \text{ gr. H} \\ &= 2,64\% \text{ H.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{und } 0,3061 \text{ gr. CO}_2 &= 0,0854 \text{ C} \\ &= 36,61\% \text{ C.} \end{aligned}$$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot OH.$	

C = 36,21%	= 36,61%
H = 2,58%	= 2,64%
N = 6,03%	= 6,14%
Br = 34,48%	= 33,40%

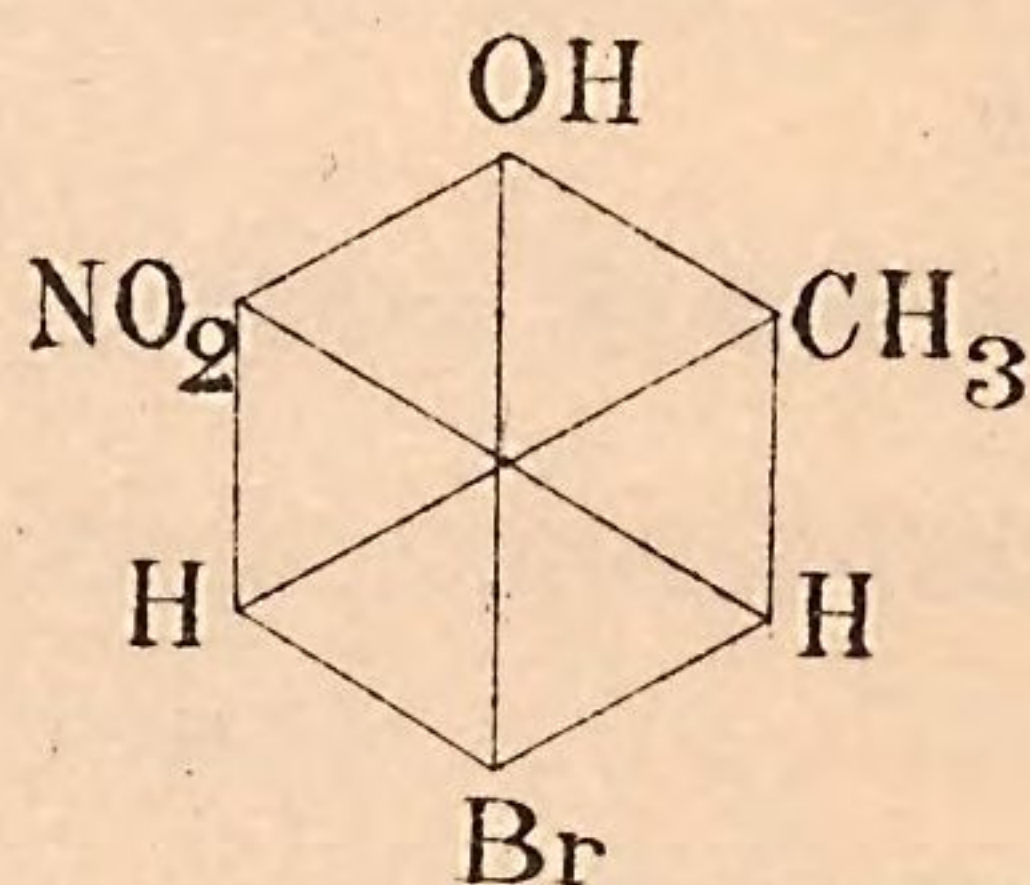
Es liegt demnach ein

Mononitro-monobrom-orthokresol

vor.

Jedenfalls ist dasselbe aus dem Parabrom-orthotoluidin durch Diazotirung und gleichzeitige Nitrirung durch aus der Salpetrigen Säure entstandene Salpetersäure gebildet worden. Da das Brom in dem Parabromorthotoluidin, respective in dem Parabromorthokresol die Parastellung zur Amido-, respective zur Hydroxyl-Gruppe einnimmt, und die eine Orthostellung durch Methyl besetzt ist, so ist es nach den bekannten Orientierungsregeln vorauszusehen, dass die Nitrogruppe in die zweite Orthostellung zur Hydroxyl-Gruppe

getreten ist. In der That lässt sich das Brom durch kurzes Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure durch die Nitrogruppe verdrängen, so dass gewöhnliches Dinitroorthokresol vom Schmelzpunkt 85—86° C. erhalten wird; und demnach kommt diesem Bromnitrokresol die Structur:



zu.

Da diese Nitroverbindung ihre Entstehung der Gegenwart von Salpetersäure verdanken musste, andererseits jedoch durch einen Ueberschuss derselben sehr leicht in Dinitrokresol übergeführt wird, so erschien folgender Weg zur Darstellung grösserer Mengen angezeigt:

In eine kalte schwefelsaure Lösung von Bromtoluidin wird aus salpetrigsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte Salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Schon während dieser Operation scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich bei einigem Stehen in der Kälte noch vermehrt. Aus dem Filtrat kann nochmals durch Einleiten von salpetrigsaurem Gas eine geringe Fällung erhalten

werden. Die vereinigten Fällungen werden durch Ueberführung in das rothe Natriumsalz und Versetzen des umkrystallisirten Salzes mit verdünnter Säure gereinigt.

Genau das gleiche Nitrobromkresol konnte neben viel Dinitrokresol bei vorsichtiger Nitrirung einer Eisessiglösung von Parabromkresol unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure erhalten und durch Schmelzpunkt und Darstellung des Natriumsalzes identificirt werden.

Wroblevsky hat offenbar das wahre Bromorthokresol durch Diazotirung von Bromorthotolidin nicht erhalten, sondern lediglich das hierbei, wie es scheint, besonders leicht entstehende Nitroderivat desselben.

Zur bessern Characterisirung der noch unbekannten Verbindung habe ich folgende Salze dargestellt.

Das **Natriumsalz** bildet schön granatrothe, in Wasser leicht, in Sodalösung schwer lösliche Prismen oder Tafeln mit metallgrünem Reflex, welche eine frappante Aehnlichkeit mit dem Natriumsalze des Orthonitrophenols besitzen. Auch der freie Nitrokörper gleicht dem Orthonitrophenol durch seine intensiv gelbe Farbe und die Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen, wodurch er schon fast genügend als ein in Orthostellung zum Phenolhydroxyl nitrirtes Derivat characterisirt ist.

Baryum-, Blei- und Silber-Salz fallen auf Zusatz der betreffenden Metallsalzlösung zur Lösung des Natriumsalzes als schwer lösliche, flockig krystallinische gelbrothe Niederschläge aus.

Orthoamidoparabromkresol.

Das beschriebene Bromnitrokresol lässt sich durch kurzes Kochen mit stark salzsaurer wässrig alkoholischer Zinnchlorür-Lösung leicht reduciren.

Beim Erkalten der farblosen Lösung krystallisirt das salzsaure Salz des entsprechenden Amidokörpers in glänzenden Blättern aus, in kaltem Wasser und Salzsäure schwer, in warmem Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung desselben gibt mit Eisenchlorid die für Orthoamidophenole charakteristische intensive Rothfärbung. Durch Zusatz von verdünnter Kalilauge oder Ammoniak zur Lösung des salzsauren Salzes bis zur neutralen Reaction und Ausschütteln mit Aether kann die freie Basis gewonnen werden. Sie hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als weissgraue krystallinische Masse, welche sich an der Luft rasch braun färbt und sich leicht sublimiren lässt. Die so fast farblos erhaltenen Krystalle schmelzen bei 110° C. (uncorr.)

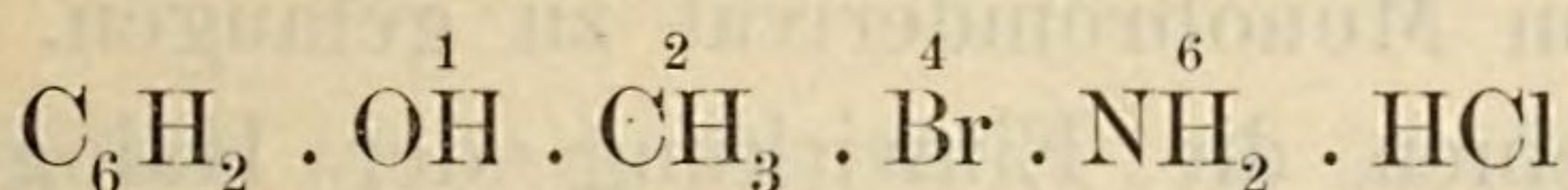
Eine Analyse der Base selbst konnte aus Mangel an Material nicht gemacht werden; jedoch

kann über die Natur derselben keinerlei Zweifel obwalten. Die Anwesenheit von Brom wurde qualitativ festgestellt.

Eine Analyse des lufttrockenen salzsauren Salzes der Base ergab.

Berechnet für:

Gefunden:



$$\text{Cl} = 14,8\% \qquad \qquad \qquad = 14,40$$

$$\text{Br} = 33,5\% \qquad \qquad \qquad = 31,04$$

Das Salz erhält demnach kein Krystallwasser.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob sich vielleicht durch Bromirung von Orthokresol direkt ein Monobromderivat desselben darstellen liesse, und dieses mit dem aus Parabromorthotoluidin erhaltenen, oben beschriebenen zu vergleichen. Nach den über die Substitution von Phenolen geltenden Regeln war es vorauszusehen, dass ein so erhaltenes Product mit demjenigen aus Bromorthotoluidin identisch sein würde.

Ueber durch Bromirung von Orthokresol erhaltene Bromkresole findet sich bisher nur eine Mittheilung von Werner¹⁾ welcher jedoch nur ein bei 56—57° C. schmelzendes Dibromkresol erhalten konnte: Ein Monobromkresol ist bisher auf diese Weise noch nicht erhalten worden.

Ich versuchte daher durch Bromirung des Orthokresols mit der berechneten Menge Brom zu einem Monobromderivat zu gelangen. Da im Allgemeinen die Einwirkung der Halogene bei Abwesenheit von Wasser weniger heftig zu sein pflegt, als bei Gegenwart desselben, so wurde die Bromirung in Chloroformlösung unter Anwendung von Eisen als Halogenüberträger vorgenommen.

10 Gramm Orthokresol wurden in Chloroform gelöst, etwas Eisendraht zugesetzt und nun unter gutem Umrühren die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform-Lösung, tropfenweise zugegeben. Jeder zugesetzte Tropfen verschwand momentan unter heftigem Zischen und unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung. Nach Beendigung der Reaction wurde das Brom abdestillirt und darauf Wasserdampf eingeleitet. Das mit dem Wasserdampfe übergehende Oel erstarrte nach kurzer Zeit. Aus dem davon getrennten wässrigen Destillat schieden sich gewöhnlich nach dem Erkalten lange, farblose Nadeln aus, welche scharf bei 64° C. schmelzen und sich durch die Analyse als reines Monobromkresol erwiesen.

¹⁾ Bl. 46. p. 278.

Das Gleiche gilt für die aus dem erstarrten ölförmigen Antheil durch Sublimation erhaltenen Krystalle. Die exsiccatorrockene Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Brom-Bestimmung.

0,2735 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0,2708 \text{ gr. Ag. Br} &= 0,115 \text{ gr. Br} \\ &= 42,60\% \text{ Br.} \end{aligned}$$

Elementar-Analyse.

0,2049 gr. angewandte Substanz lieferte:

$$\begin{aligned} 0,3753 \text{ gr. CO}_2 &= 0,1023 \text{ gr. C} \\ &= 44,88\% \text{ C.} \end{aligned}$$

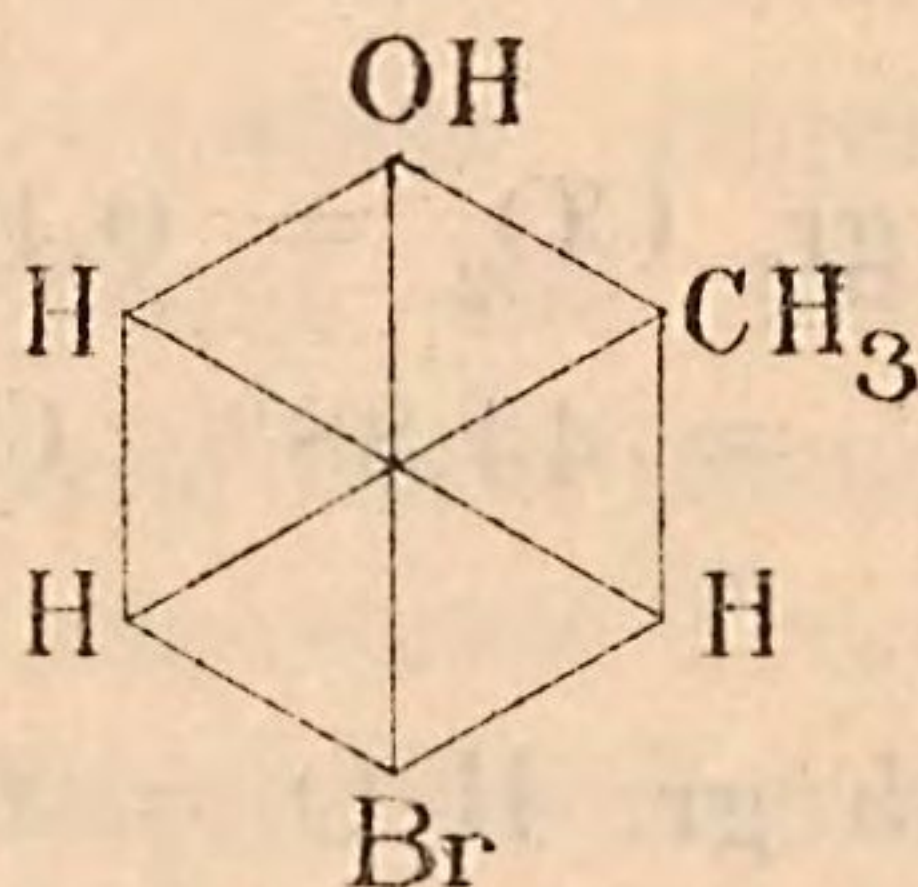
$$\begin{aligned} \text{und } 0,0725 \text{ gr. H}_2\text{O} &= 0,0080 \text{ gr. H} \\ &= 3,84\% \text{ H.} \end{aligned}$$

Berechnet für	Gefunden:
C ₇ H ₆ Br. OH:	
C = 44,92%	44,88%
H = 3,74%	3,84%
Br = 42,78%	42,60%

Wie vorausgesehen erwies sich dieses

Monobromkresol

in allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem aus Parabromorthotoluidin erhaltenen: Es ist in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform u. s. w. leicht löslich und mit Wasserdämpfen destillirbar. Es vermag kaum Salze zu bilden und Carbonate nicht zu zersetzen, schmilzt bei 63—64° C. (uncorr.) und siedet bei circa 235° C. Wegen seiner Bildung aus Parabromorthotoluidin muss ihm die Structur:



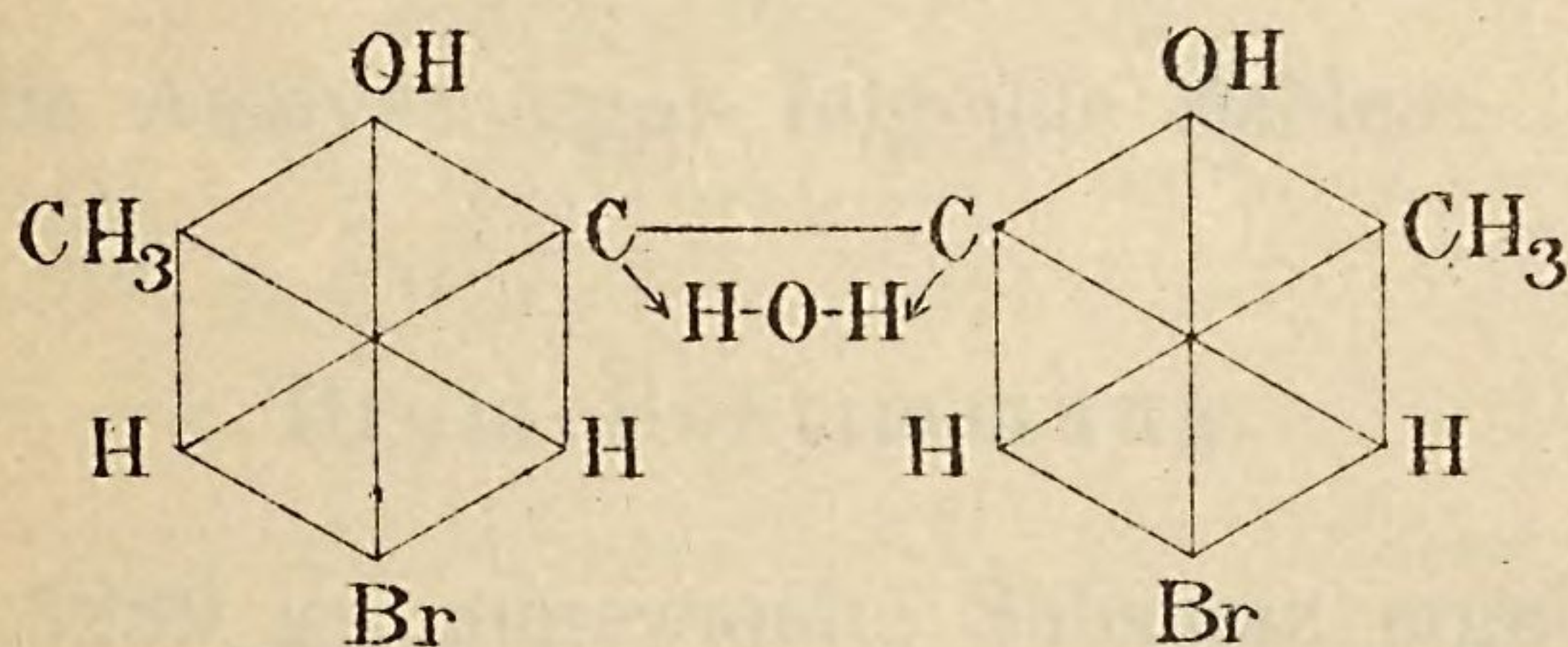
zukommen.

Um die Stellung des Bromatoms möglicherweise auch noch auf einem andern Wege bestimmen zu können, wurde versucht, dasselbe durch Oxydation mit Chromsäure in Toluchinon überzuführen. Steht das Brom in Parastellung zum Hydroxyle, so konnte einfach Toluchinon erwartet

werden, anderenfalls müsste ein gebromtes Tolu-
chinon entstehen.

Wieder Erwarten führten jedoch die Oxy-
dationsversuche mit Chromsäure, sowie mit Braun-
stein und Schwefelsäure, **nicht zu einem Chinon**,
sondern zu einem Diphenolartigen Körper, welcher
als bald krystallinisch erstarrendes bräunliches
Oel ausgeschieden wurde.

Vermuthlich hat hier die Bildung eines Dibrom-
dikresols stattgefunden, indem zwei in Ortho-
stellung zum Hydroxyl stehende Methin-Gruppen
unter Verlust ihrer Wasserstoffatome mit einander
in Verbindung treten, wie es folgende Formel
ausdrückt:

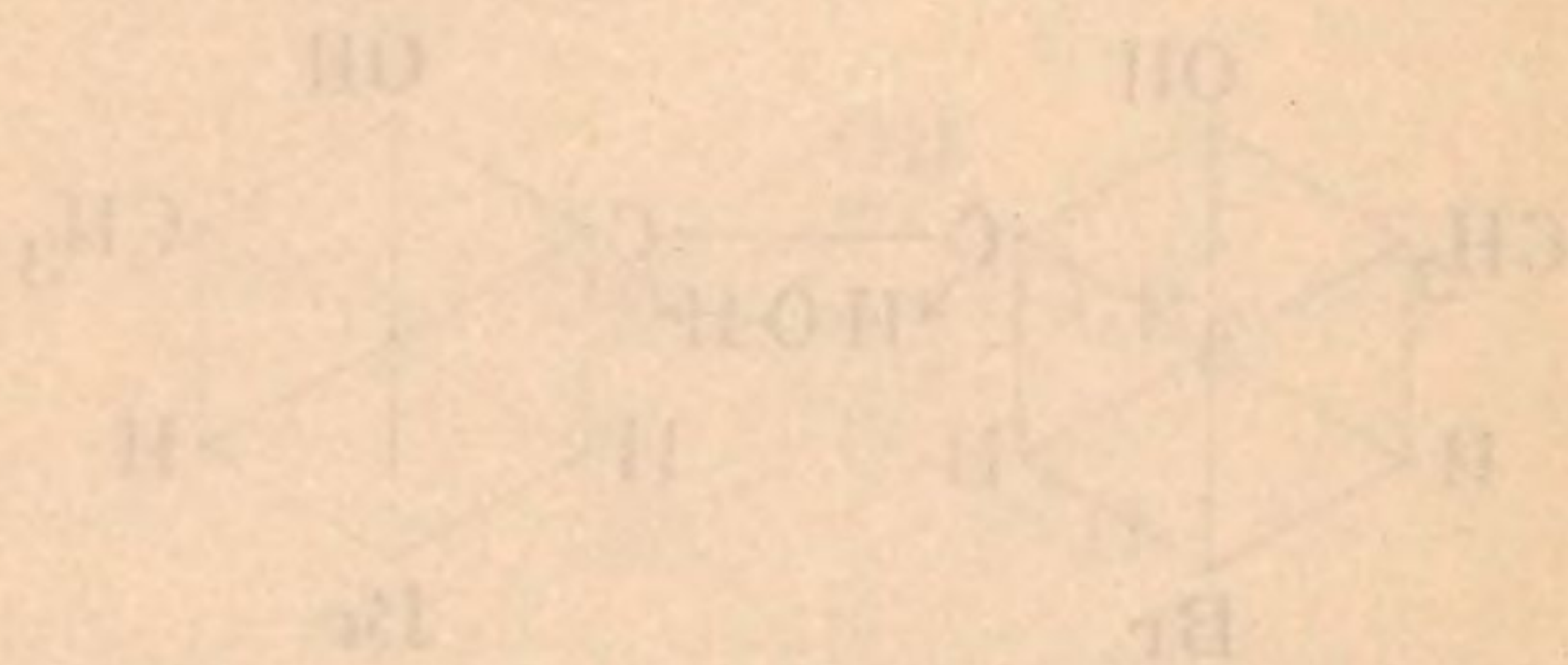


Derartige Condensationen sind bei der Oxyda-
tion von Phenolen, besonders des Thymols, Carva-
crols und der Naphtole mit Eisenchlorid oder Chrom-
säure schon sehr oft beobachtet und studirt worden.

Auch die Kalischmelze führte nicht zu greif-
baren Producten: Entweder blieb ein Theil des

Kresols unverändert, während der Rest verkohlte, oder bei Anwendung höherer Temperatur zersetzte sich plötzlich die Schmelze unter heftigem Aufblähen und Bildung einer schwarzen kohligen Masse.

Die Versuche haben die Bildung einer Diketon-Gruppe bestätigt, indem zwei in Ortho-Stellung zum Hydroxyl stehende Methyl-Gruppen unter Verlust ihrer Wasserstoffatome mit einander in Verbindung traten wie es folgende Formel ausdrückt:



Dieartige Condensationen sind bei der Oxidation von Phenol bekannt, das Phenol-Gemisch aus der Naphthol mit Essigsäure oder Essig- säure schon sehr gut beobachtet und studirt worden. Auch die Chloride des Phenols sind zu einer Reihe von Verbindungen fähig, die ein Theil der

Dibromorthokresol

wird leicht erhalten, wenn Kresol nach der für die Darstellung des Monobromderivats angewandten Methode mit 2 Molekeln Brom behandelt wird. Ferner entsteht dasselbe nach Werners (l. c.) Angaben beim Bromiren einer wässerigen Kresollösung mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung.

Das nach beiden Methoden erhaltene Product wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation gereinigt und schmolz alsdann, wie Werner angibt, bei 57° C. (uncorr.)

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Brom - Bestimmung.

0,3289 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,4645 gr. Ag. Br = 0,1983 gr. Br

= 60,23% Br.

Elementar-Analyse.

Angewandte Substanz 0,2103 gr. ergaben:

0,2425 CO_2 = 0,0661 gr. C = 31,46% C

und 0,478 gr. H_2O = 0,0053 gr. H

= 2,47% H.

Berechnet für	Gefunden:
$C_7 H_5 Br_2 OH:$	
C = 31,57%	31,46%
H = 2,25%	2,47%
Br = 60,15%	60,23%

Das Dibromorthokresol ist in Wasser sehr wenig, leicht in Aether, Alkohol und Chloroform löslich: Sublimirt bildet es dem Monobromkresol ähnliche weisse Nadeln.

Im Gegensatz zum Monobromorthokresol lässt sich das Dibromderivat durch Zusatz wässriger Chromsäure zu seiner Eisessiglösung glatt oxydiren und liefert in guter Ausbeute

Monobromtoluchinon.

10 Gramm Dibromorthokresol wurden in der hinreichenden Menge Eisessig kalt gelöst und allmählig unter Kühlung eine Lösung von Chromsäure in verdünnter Essigsäure bis zum beginnenden Vorwalten hinzugefügt. Die Oxydation geht unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich und das entstandene Chinon scheidet sich fast momentan aus. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser wurde die abgeschiedene gelbe flockige Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in Aether aufgenommen. Die filtrirte ätherische Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen und die ausgeschiedene Krystallmasse noch einige male aus Aether umkrystallisirt.

So gereinigt schmilzt das Chinon constant

bei 92—93° C. (uncorr.), welchen Schmelzpunkt auch die sublimierte Substanz zeigt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Brom-Bestimmung.

0,2500 gr. angewandte Substanz ergaben

0,248 gr. Ag Br = 0,0999 gr. Br

= 39,9% Br.

Berechnet für

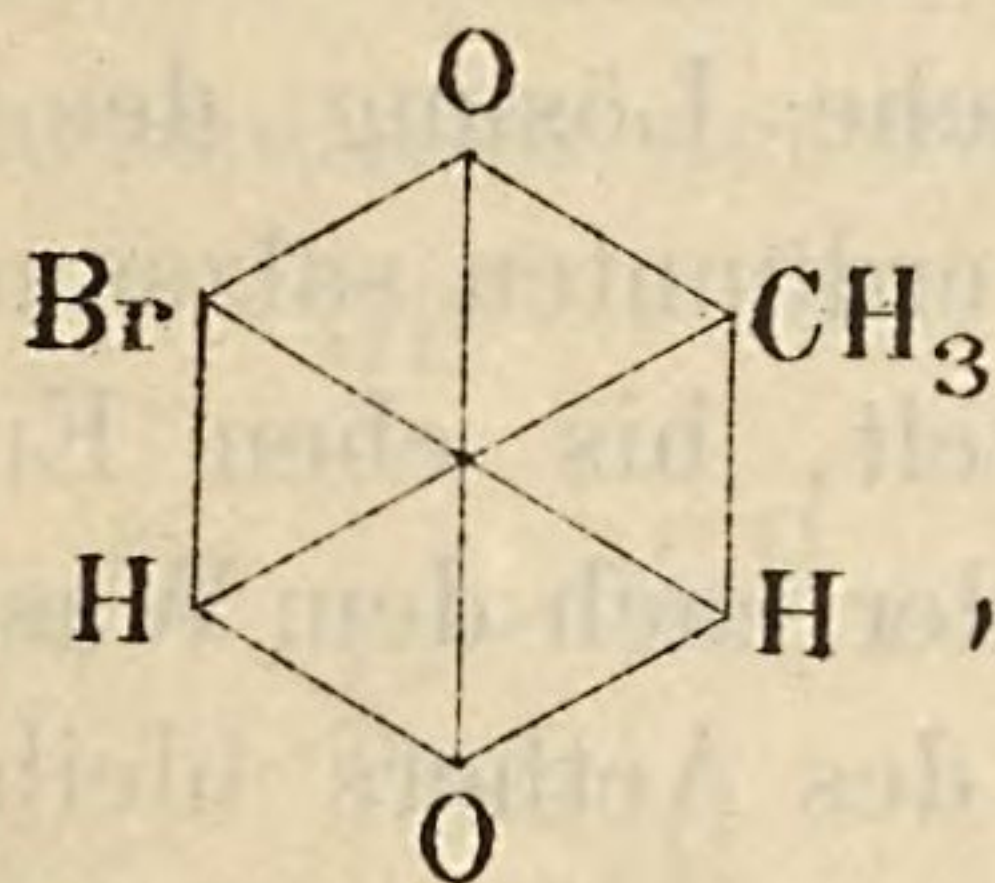
Gefunden:

$C_6H_2CH_3BrO_2$:

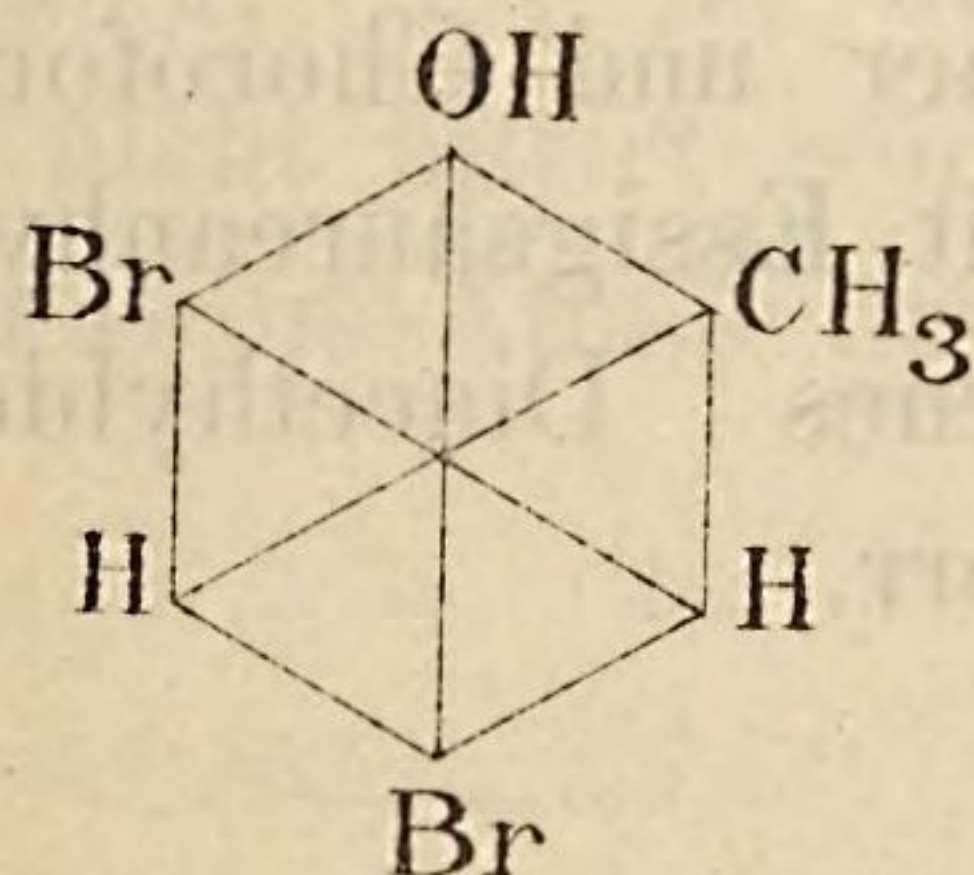
Br = 39,8%

39,9%

Das beschriebene Chinon ist höchst wahrscheinlich Metabromtoluchinon von der Structur:



da dem Dibromorthokresol, aus welchem es erhalten wird, so gut wie unzweifelhaft die Structur:



zukommt, wie weiter unten erörtert werden wird.

Das

Metabromtoluchinon

bildet, aus Aether krystallisirt, rein gelbe prismatische Krystalle, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Es sublimirt leicht in stark glänzenden hellgelben langen Nadeln, die, wie gesagt, bei 92—93° C. (uncorr.) schmelzen.

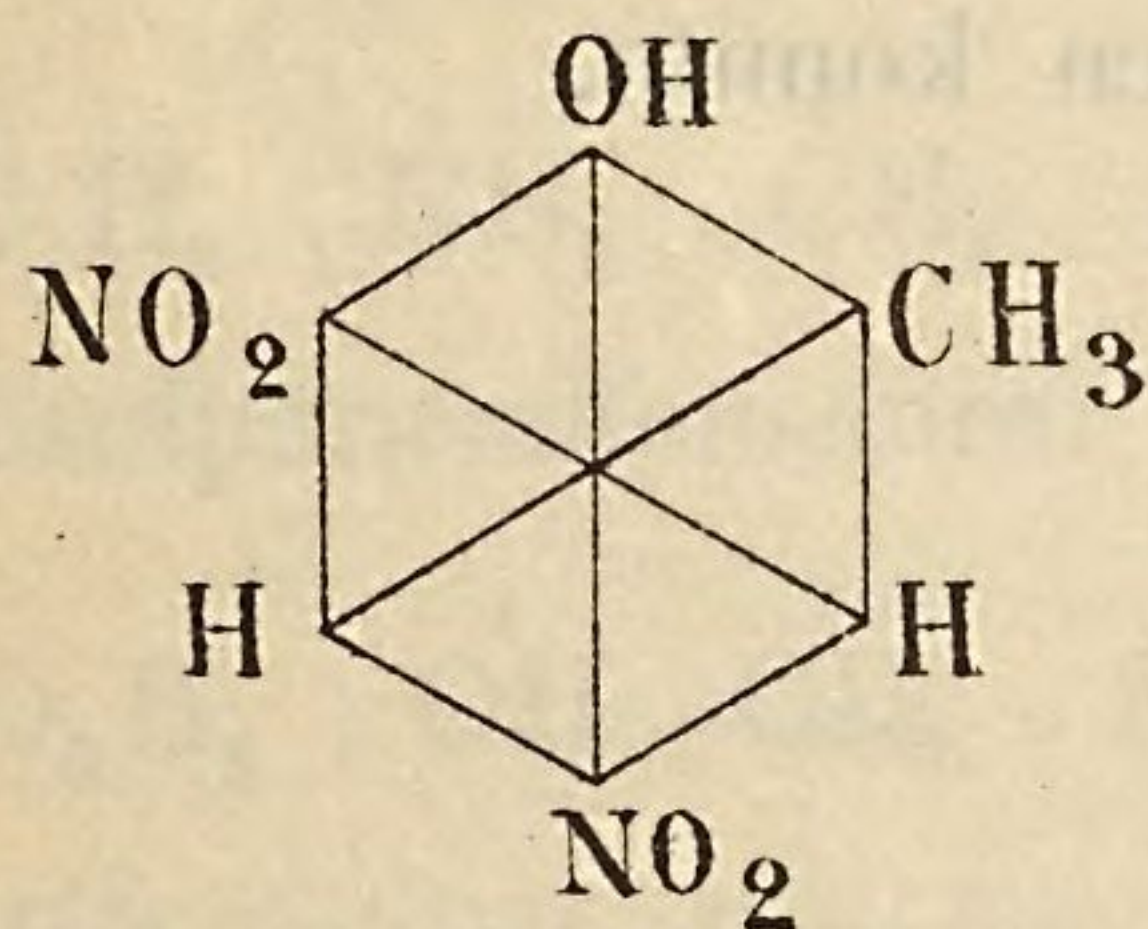
Metabromtoluhydrochinon.

Die ätherische Lösung des Chinons wurde mit soviel einer verdünnten salzsauren Zinnchlorür-Lösung geschüttelt, bis eben Entfärbung eingetreten war, und der nach dem Waschen mit Wasser und Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand sublimirt.

Es wurden so glänzende weisse Blättchen des Hydrochinons erhalten, welche bei 112° C. (uncorr.) schmelzen und sich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Sein durch Kochen mit Essigsäureanhydrit und Natriumacetat erhaltenes Diacetylderivat schmilzt bei 57° C. (uncorr.).

Einwirkung von Salpetersäure auf Dibromorthokresol.

Dibromorthokresol wurde mit starker Salpetersäure bis zur Lösung erwärmt, wobei reichliche Bromentwicklung stattfindet, und die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterlies beim Verdunsten hellgelbe Krystalle, welche sich durch ihren bei $85-86^{\circ}\text{C}$. liegenden Schmelzpunkt, sowie ihre sonstigen Eigenschaften, wie Leichtflüchtigkeit mit Wasserdampf und gelbe Färbung der Salze als das gewöhnliche im Saffransurrogat enthaltene p-o-Dinitroorthokresol von der Structur:



zu erkennen gaben. Es ist demnach das Dibromorthokresol nicht nitriert worden, sondern es hat ein Ersatz der Brom-Atome durch Nitrogruppen stattgefunden.

Unter verschiedenen Bedingungen angestellte Versuche, durch weitere Bromirung von Dibromkresol zu einem **dreifach gebromten** Derivat zu gelangen, sind **ohne Resultat** geblieben.

Bei der Bromirung einer wässrigen Kresol-lösung mit Bromwasser wurde nur Dibromkresol erhalten, während bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom ein rotgelbes Bromadditions-product entsteht.

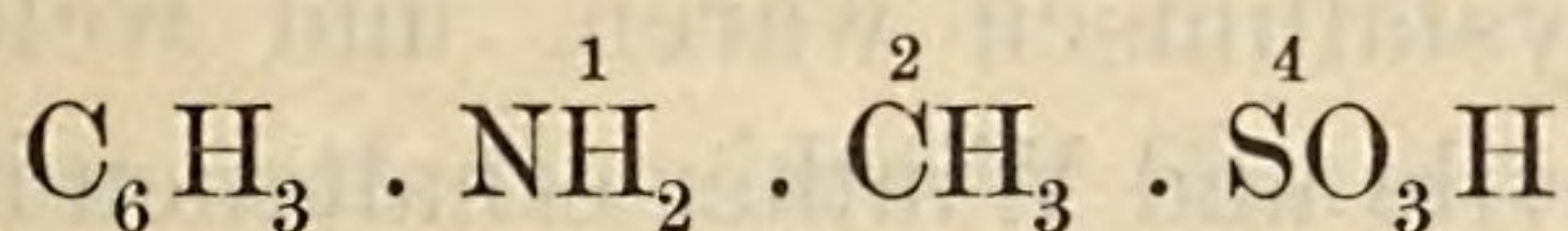
Ebensowenig führten Versuche, das Dibromkresol in Eisessig- oder Chloroform-Lösung weiter zu bromiren, zu keinem Resultat. Beim Erhitzen einer Eisessiglösung desselben mit einem Molekül Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 100° verschwand zwar das Brom allmählig, ohne dass jedoch neben unangegriffenem Dibromkresol ein weiteres Product isolirt werden konnte.

Sulfonsäuren des Orthokresols.

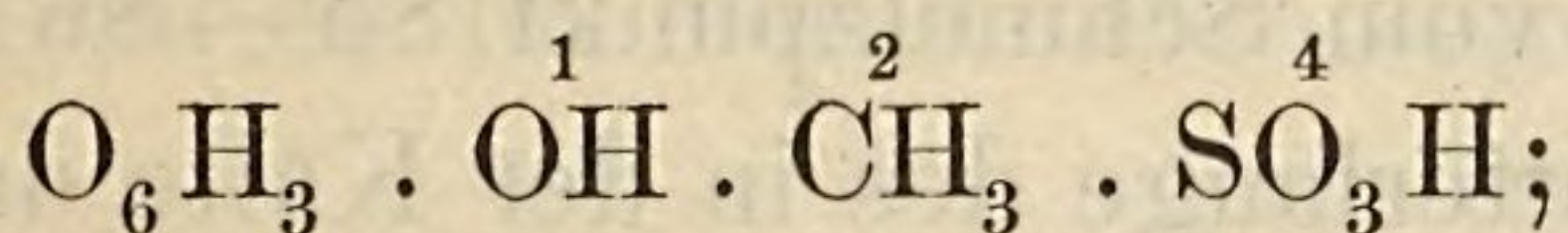
Da sich relativ wenig Angaben über diese Verbindungen in der chemischen Litteratur finden und zudem die vorhandenen nicht unerheblich von einander abweichen, so schien es von Interesse, durch eine erneute Untersuchung die vorhandenen Widersprüche zu beseitigen.

Monosulfonsäuren des Orthokresols sind bereits von verschiedenen Forschern nach verschiedenen Methoden erhalten worden.

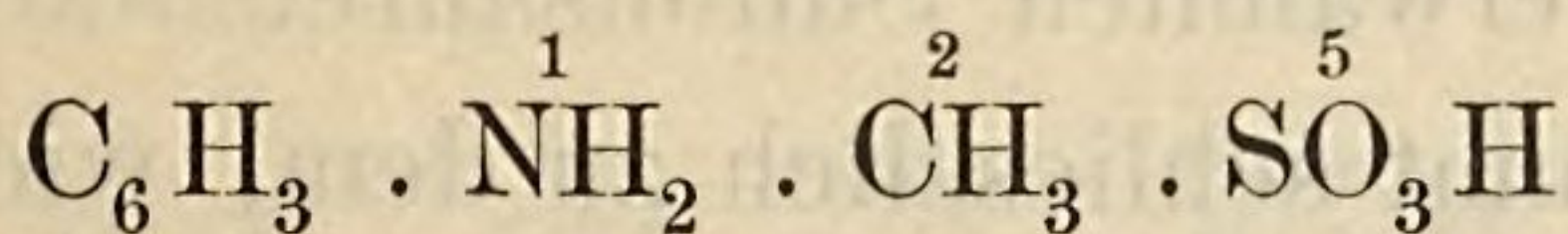
Nevile und Winther¹⁾ und Gerver²⁾ erhielten durch Diazotiren der Orthotoluidinparasulfonsäure:



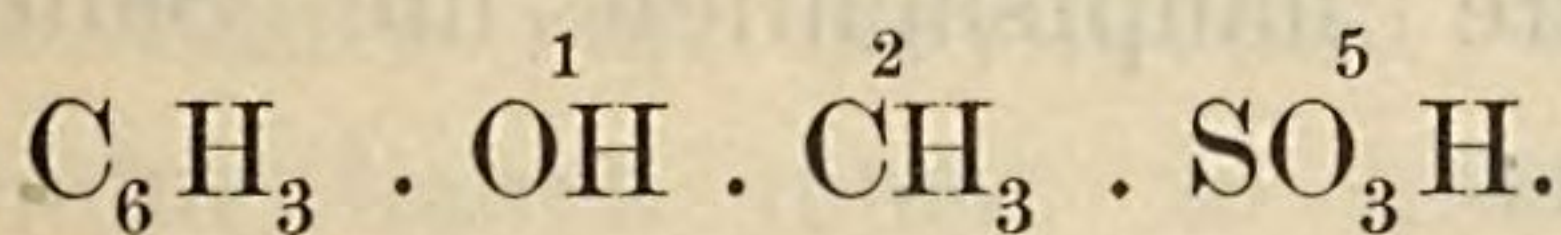
die Orthokresolparasulfonsäure:



Hayduck³⁾ erhielt dagegen durch Diazotiren der Orthokresolmetasulfonsäure:



die entsprechende Orthokresolmetasulfonsäure:



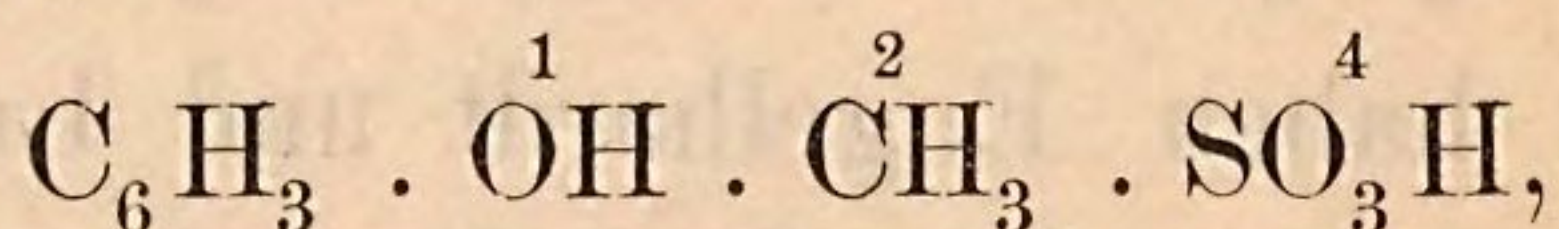
Ferner haben Engelhardt und Latschinow⁴⁾ durch Sulfonirung des Orthokresols mit concen-

¹⁾ Berl. Ber. 13. p. 1946. ²⁾ Ann. 169. p. 386. ³⁾ Ann. 174. p. 345. ⁴⁾ Z. 1869. p. 621.

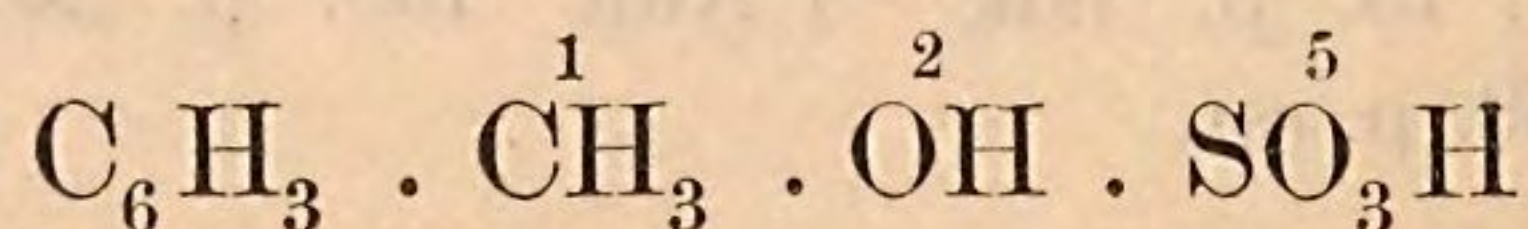
trirter Schwefelsäure eine Monosulfonsäure erhalten, welche sie für verschieden von der Säure von Nevile und Winther ansehen.

Vor Kurzem hat endlich A. Hantke die Sulfonirung des Orthokresols von neuem untersucht und dabei die Entstehung von **zwei** Säuren beobachtet, welche besonders in ihren Salzen deutliche Unterschiede zeigen. Die beim Sulfoniren in der Wärme erhaltene Säure, deren Baryumsalz er nicht krystallisirt erhalten konnte, deren Kaliumsalz dagegen in schönen Prismen krystallisirte, hält er für identisch mit der von Engelhardt und Latschinow sowie von Hayduck erhaltenen. Beim Sulfoniren bei gewöhnlicher Temperatur erhielt Hantke dagegen eine zweite Säure, deren Baryum- und Kalium-Salz beide krystallwasserfrei und krystallinisch waren, und welche er mit der von Nevile und Winther erhaltenen identificiren zu müssen glaubt, da er wie diese daraus Dinitro-orthokresol vom Schmelzpunkt 85—86° C. erhielt. Aus der Mutterlauge des in der Kälte dargestellten Baryum-Salzes erhielt er das nichtkrystallisirbare Baryum-Salz der in der Wärme allein beobachteten, erst erwähnten Sulfonsäure.

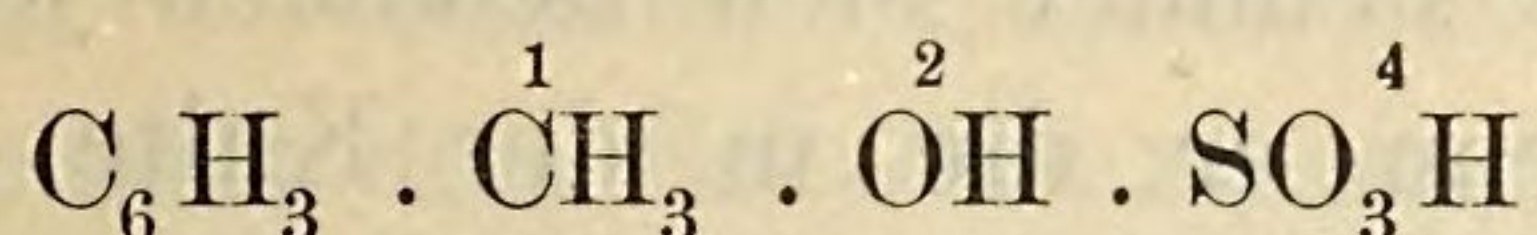
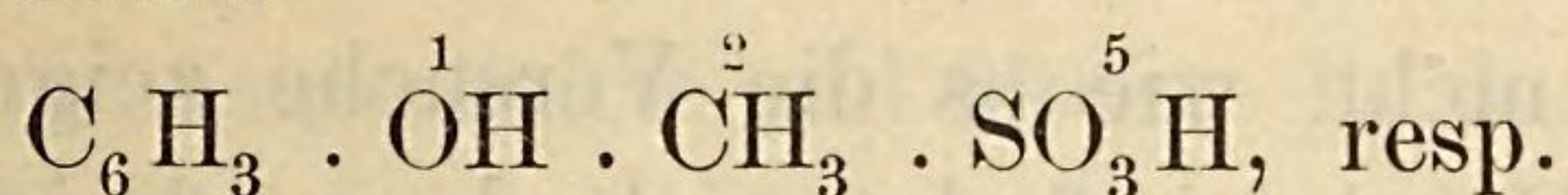
Er kommt schliesslich zu dem, wie wir sehen werden, durchaus ungerechtfertigten Schlusse, dass in der Kälte hauptsächlich die Säure von der Constitution:



oder nach seiner Zählweise:



entstehe, während in der Wärme die Säure von der Constitution:

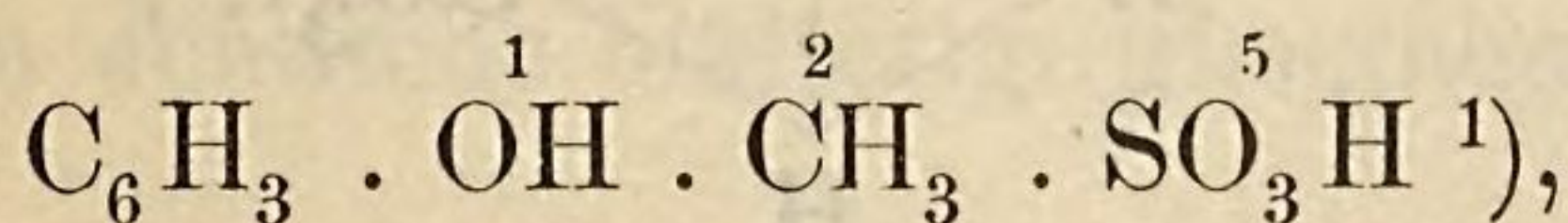


gebildet werde, die in geringen Mengen auch immer neben der nur in der Kälte entstehenden vorhanden ist.

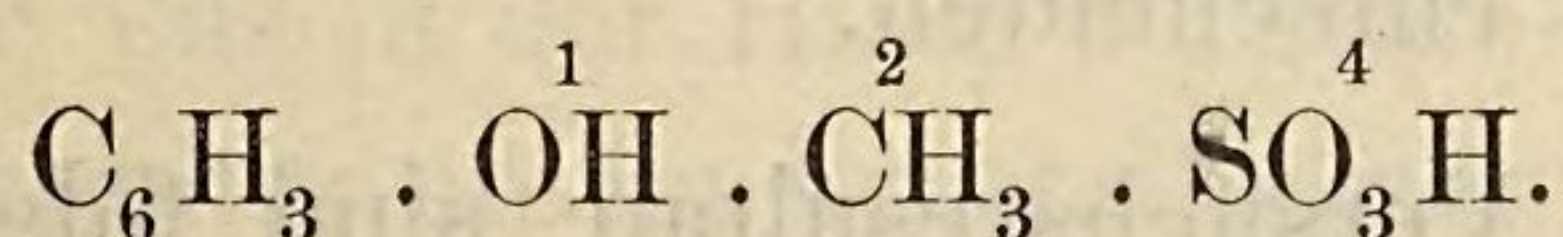
Wie meine Versuche zeigen werden, sind Hantke's Beobachtungen zwar **richtig**, seine Folgerungen aber **durchaus unzulässig**.

In Uebereinstimmung mit Hantke bin ich zu dem Resultat gelangt, dass **zwei verschiedene** Monosulfonsäuren erhalten werden, je nach dem, ob in der Hitze oder in der Kälte sulfonirt wird.

Dagegen hat die in der Hitze entstehende Säure nach meinen Versuchsergebnissen ganz zweifellos nicht die ihr von Hantke zugeschriebene Structur:



sondern vielmehr



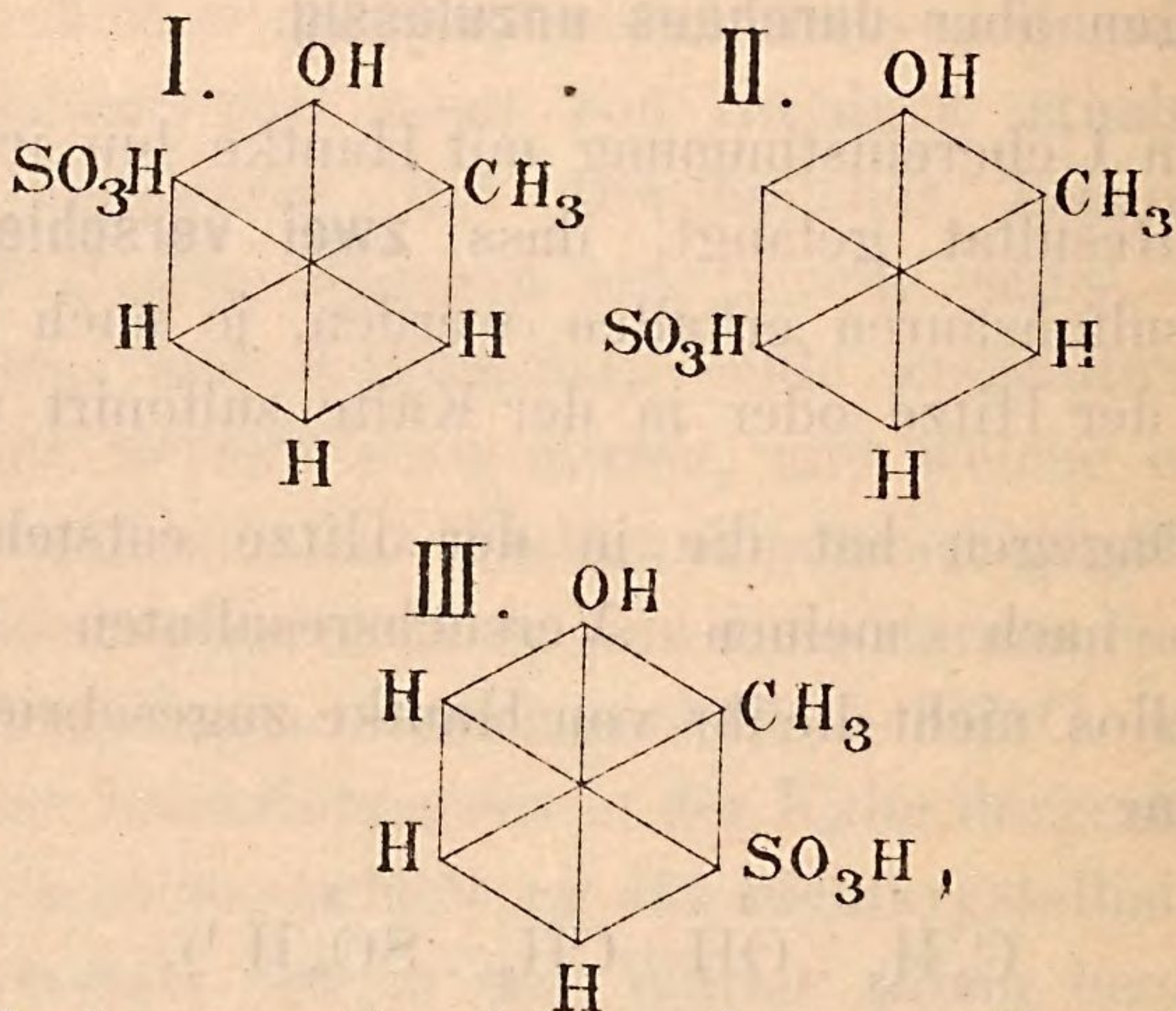
Da die Säure von Nevile und Winther die gleiche Structur haben muss, so kann die beim

¹⁾ Da dem Hydroxyle die vorzugsweise orientirende Wirkung zufällt, so scheint es zweckmässig, bei der Nummerirung der Orte im Orthokresol diese mit 1 und die Methylgruppe mit 2 zu bezeichnen (Hantke verfährt umgekehrt).

Sulfoniren in der Kälte erhaltene nicht ebenfalls diese Structur haben und hat diese auch in der That nicht, wie es die Versuche zeigen.

Hantke befindet sich demnach jedenfalls im Irrthum, wenn er die in der Kälte entstehende Säure mit der von Nevile und Winther identificiren will.

Für diese nur in der Kälte entstehende Säure sind an und für sich folgende drei Formeln möglich:



jedoch ist es mir nicht gelungen, diese Frage definitiv zu entscheiden.

Meine Versuchsergebnisse sind folgende: Um zunächst die Einwirkung von englischer Schwefelsäure in der Wärme kennen zu lernen, wurde ein Theil Orthokresol mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewichte engl. Schwefelsäure 8—10 Stunden im Wasserbade auf 90° erwärmt. Die erhaltene Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser

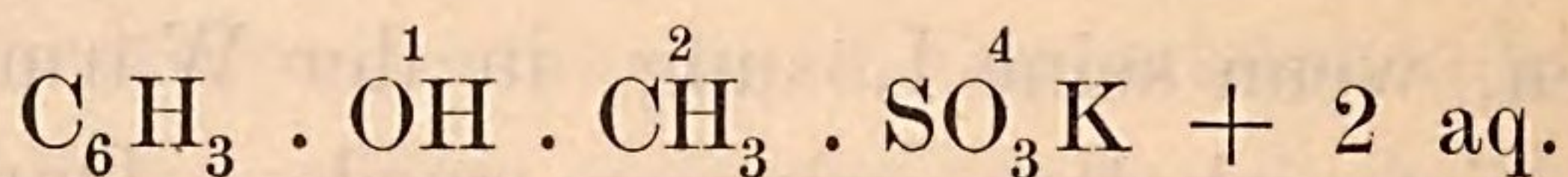
zur Entfernung etwa unangegriffenen Orthokresols mit Aether ausgeschüttelt. Die kochend mit Baryumcarbonat neutralisirte und filtrirte Lösung erstarrte nach hinreichender Concentration auf dem Wasserbade nach dem Erkalten zu einer vollständig amorphen, halbdurchsichtigen, gummiartigen Masse. In dieser Gestalt wurde das Baryumsalz regelmässig erhalten, wenn seine Lösung, in der Wärme stark concentrirt, erkalten gelassen wurde. Durch folgende Behandlung gelingt es jedoch, dieses Salz deutlich krystallisirt zu erhalten. Man löst das amorphe Salz in der gerade hinreichenden Wassermenge von gewöhnlicher Temperatur und überlässt diese Lösung der freiwilligen Verdunstung. Bisweilen wurde auch so anfangs eine grossentheils amorphe Masse erhalten; bei langem Stehen nahm sie jedoch allmählig deutlich krystallinische Structur an, und wenn nun wiederum mit wenig Wasser in der Kälte aufgenommen wurde, so blieb eine geringe Menge basischen Salzes ungelöst, und im Filtrate entstehen nun bei nochmaligem Verdunsten deutliche blätterige glasglänzende Krystalle.

Wurde das in der Hitze dargestellte Baryumsalz, gleichgültig ob im krystallisirten oder amorphen Zustande, durch genaues Zersetzen mit der hinreichenden Menge Kaliumsulfat in das Kaliumsalz verwandelt, so wurde in beiden Fällen dasselbe in grossen farblosen monosymmetrischen flachen Prismen krystallisirende Kalium Salz erhalten, und zwar auch dann ganz ausschliesslich,

wenn die Mutterlauge bis auf den letzten Rest aufgearbeitet wurde.

Analyse.

Die lufttrockenen Krystalle ergaben die Zusammensetzung:



Wasser-Bestimmung.

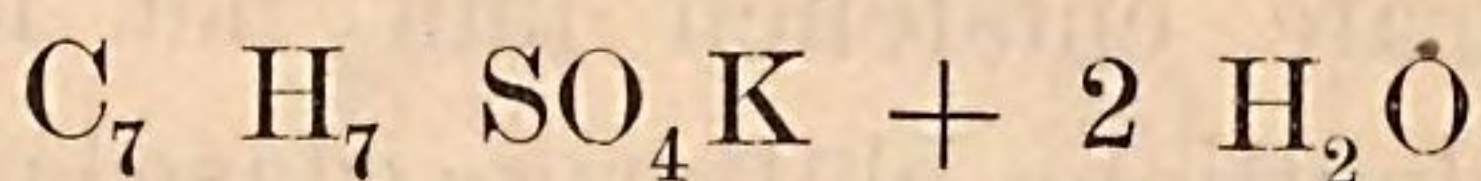
0,6357 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,0873 \text{ gr. H}_2\text{O} = 13,7\% \text{ H}_2\text{O.}$$

Kalium-Bestimmung.

0,5484 gr. Angewandte Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0,2077 \text{ gr. K}_2\text{SO}_4 &= 0,0942 \text{ gr. K} \\ &= 17,18\% \text{ K.} \end{aligned}$$



Berechnet für:

Gefunden:

$$\text{H}_2\text{O} = 13,7\%$$

$$13,7\%$$

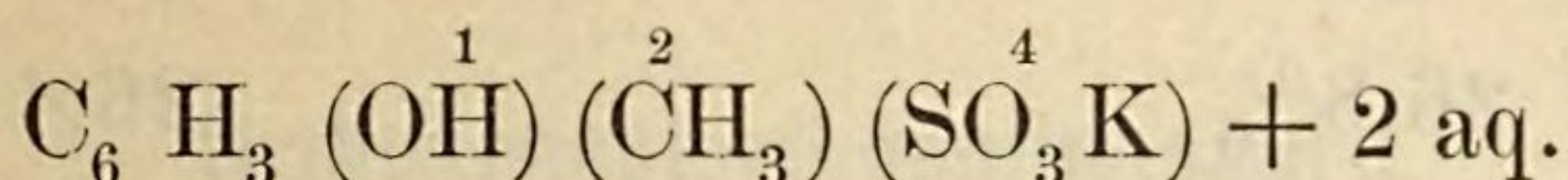
$$\text{K}^*) = 17,2\%$$

$$17,18\%$$

Herr von Kraatz hatte auf meine Bitte die Freundlichkeit, die Krystalle des Salzes zu messen, und macht mir darüber folgende Mittheilungen.

*) Die K Bestimmung bezieht sich auf entwässertes Salz.

Orthokresolparasulfons. Kalium.



Krystallsystem : monosymmetrisch

$$a : b : c : = 0,8920 : 1 : 1,5384$$

$$\beta = 91^\circ 47'$$

Beobachtete Formen : $c = (001)$ o P , $r = (101)$
 — $P \infty$, $m = (110) \infty P$

Bis 1 cm. grosse, nach $c = (001)$ tafelförmige, wasserhelle Krystalle:

$m : m : = (110) : (110)$	Gem. $*83^\circ 26'$	Ber. —
$m : c : = (110) : (001)$	„ $*88^\circ 40'$	„ —
$m : r : = (110) : (101)$	„ $*61^\circ 14'$	„ —
$r : c : = (101) : (001)$	„ $50^\circ 10'$	„ 50°

Die Schwingungsrichtungen auf $c = (001)$ sind parallel und senkrecht zur Kante c r. Auf c ist das Lemniscaten-System zwischen zwei optischen Axen sichtbar.

Das **Baryumsalz** wurde in wasserfreien glasglänzenden blättrigen Krystallen ohne Wassergehalt erhalten.

Baryum-Bestimmung.

0,4820 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,2165 \text{ gr. Ba SO}_4 = 0,1273 \text{ gr. Ba}$$

$$= 26,41\% \text{ Ba.}$$

Berechnet für
 $(C_7 H_7 SO_4)_2 Ba:$

Ba = 26,8%

Gefunden:

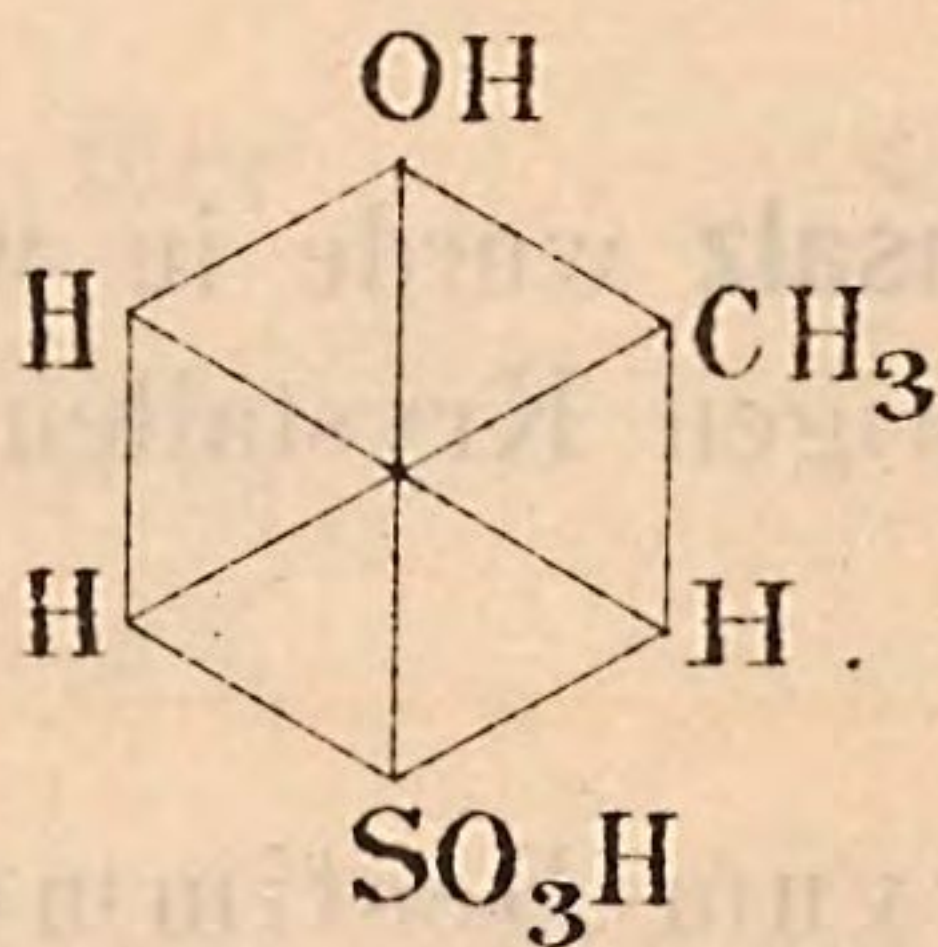
26,41%

Die aus dem Baryum-Salz durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure erstarrt nach dem Verdunsten der concentrirten Lösung im Exsiccator zu einer strahlig krystallinischen Masse und ist an der Luft zerfliesslich.

Die Structur derselben ergibt sich unzweifelhaft aus folgenden Versuchen.

Wurde eines ihrer Salze in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlies letzterer nach dem Verdunsten Toluchinon vom Schmp. 69° C., wodurch die Parastellung von Hydroxyl- und Sulfogruppe festgestellt ist.

Durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure entstand Dinitroorthokresol vom Schmp. 85—86° C. Die in der Wärme ausschliesslich gebildete Orthokresolsulfonsäure hat also hiernach unzweifelhaft die Formel:



Orthokresolorthosulfonsäure.

Etwas anders gestaltet sich das Resultat, wenn die Sulfonirung in der Kälte unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung ausgeführt wird. Nachdem die entstandene Sulfonsäure durch Neutralisation mit Baryumcarbonat in der Kälte in das Baryumsalz übergeführt war, wurde die Lösung von dem Niederschlag abfiltrirt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Allmählig schieden sich kleine blättrige, schwer lösliche Krystalle eines Baryum-Salzes aus, welches sich mit dem im Niederschlag enthaltenen weiter unten beschriebenen als identisch erwies. Als die Krystalle sich nicht weiter vermehrten, wurde abfiltrirt und weiter eingedampft. Der so erhaltene Rückstand stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem amorphen Baryum-Salz der Orthokresolparasulfonsäure überein. Er liefert das charakteristische Kalium-Salz derselben, durch Oxydation Toluchinon und bei der Bromirung die später beschriebene Orthobromorthokresolparasulfonsäure.

Der bei der Neutralisation der in der Kälte dargestellten Sulfonsäure erhaltene, grossentheils aus Baryumsulfat bestehende Niederschlag lieferte beim Ausziehen mit lauwarmem Wasser und Eindampfen des Filtrats eine zweite Portion des schwerlöslichen Baryumsalzes der nur in der Kälte entstehenden Säure.

Zur Analyse wurde das Salz einigemale aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Wasserbestimmung ergab die Abwesenheit von Krystallwasser.

Baryum-Bestimmung.

0,3032 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0.1379 \text{ gr. Ba SO}_4 &= 0,08108 \text{ gr. Ba} \\ &= 26,74\% \text{ Ba} \end{aligned}$$

Berechnet für

Gefunden:

$(\text{C}_7 \text{ H}_7 \text{ SO}_4)_2 \text{ Ba}$:

$$\text{H}_2\text{O} = 0,0\% \quad 0,00\%$$

$$\text{Ba} = 26,8\% \quad 26,74\%.$$

Das entsprechende Kalium-Salz, aus dem Baryum-Salz durch Umsetzung mit Kaliumsulfat leicht zu erhalten, krystallisirt in kleinen dünnen concentrisch gruppirten durchsichtigen Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind und bei der Oxydation Toluchinon **nicht** geben.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Zahlen:

Wasser-Bestimmung.

0,4920 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,0480 \text{ gr. H}_2\text{O} = 9,8\% \text{ H}_2\text{O}.$$

Kalium-Bestimmung.

0,4440 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,1741 gr. $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0,08905$ gr. K

$= 17,58\%$ K.

Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_7 \text{H}_7 \text{K SO}_4 + 1\frac{1}{2} \text{ aq.}$	

$\text{H}_2\text{O} = 10,6\%$	$9,8\%$
-------------------------------	---------

K = 17,25%	17,58%
------------	--------

wasserfrei Salz.

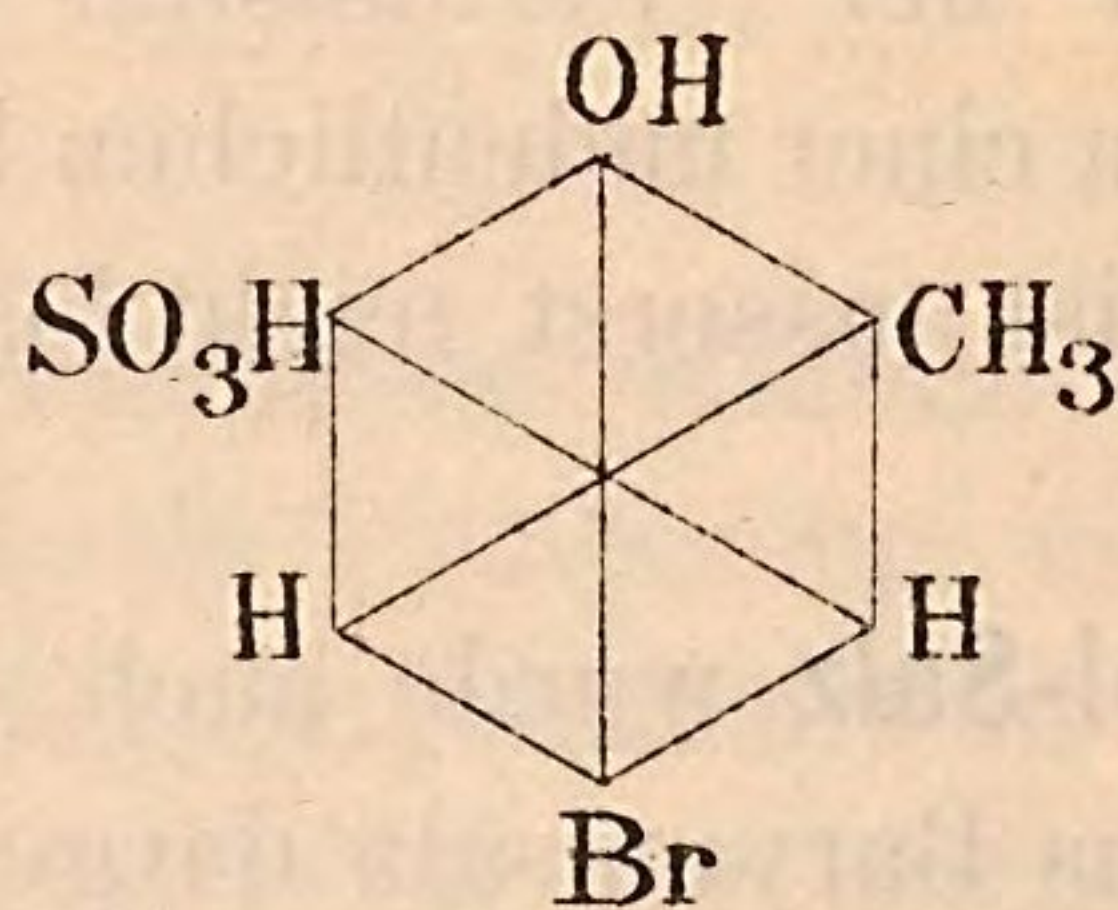
Das **Kupfer-Salz** ebenfalls aus dem Baryum-Salz durch Umsetzung mittelst Kupfersulfat erhalten, trocknet bei Verdunsten seiner Lösung im Exsiccator zu einer undeutlichen krystallinischen Masse ein, und ist äusserst leicht löslich in Wasser.

Das **Nickel-Salz** wurde auch auf oben angegebene Weise aus Baryumsalz dargestellt, und zeigt im wesentlichen gleiche Eigenschaften, d. h. es ist undeutlich krystallinisch und leicht löslich in Wasser.

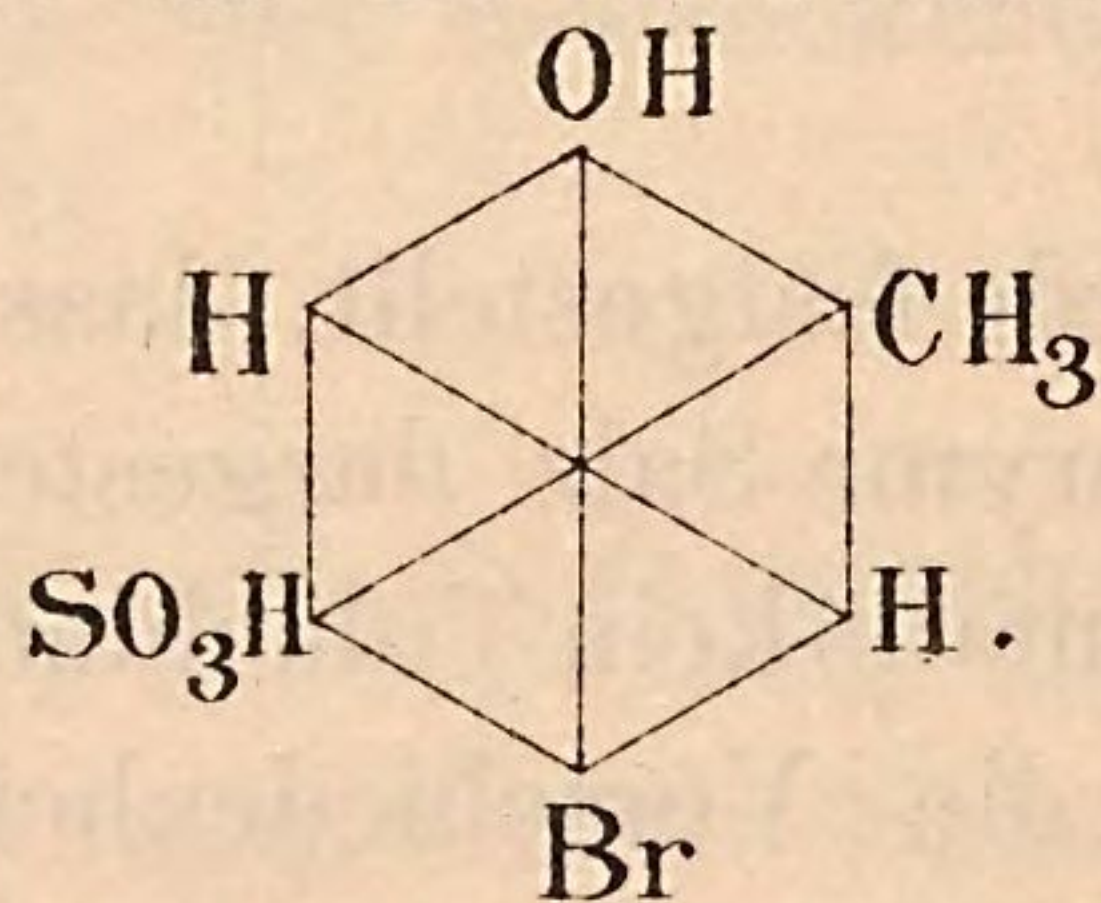
Ferner wurde festgestellt, dass beim Oxydiren der aus dem Baryum-Salz dargestellten Säure mit Chromsäure ebenfalls kein Toluchinon gebildet wird. Hierdurch ist die Verschiedenheit der, beiden Salzen entsprechenden, Säure von der Orthokresolparasulfonsäure bewiesen, was die weitem Ver-

suche auch durchaus bestätigten. Eine aus dem schwer löslichen Baryumsalze dargestellte Lösung des Kaliumsalzes wurde durch tropfenweisen Zusatz einer Eisessiglösung von Brom bromirt. Fast sogleich scheiden sich weisse blättrige Krystalle eines in kaltem Wasser wenig löslichen Kaliumsalzes aus, welches sich bei einer genauen Vergleichung als identisch mit dem Kaliumsalze der durch Sulfonirung von Parabromkresol erhaltenen, später beschriebenen Säure erwies. Hierdurch ist der Beweis geliefert, dass die Sulfongruppe der in der Kälte entstehenden Sulfonsäure dieselbe Stelle einnimmt, wie in der durch Sulfonirung des Parabromkresols erhaltenen Säure.

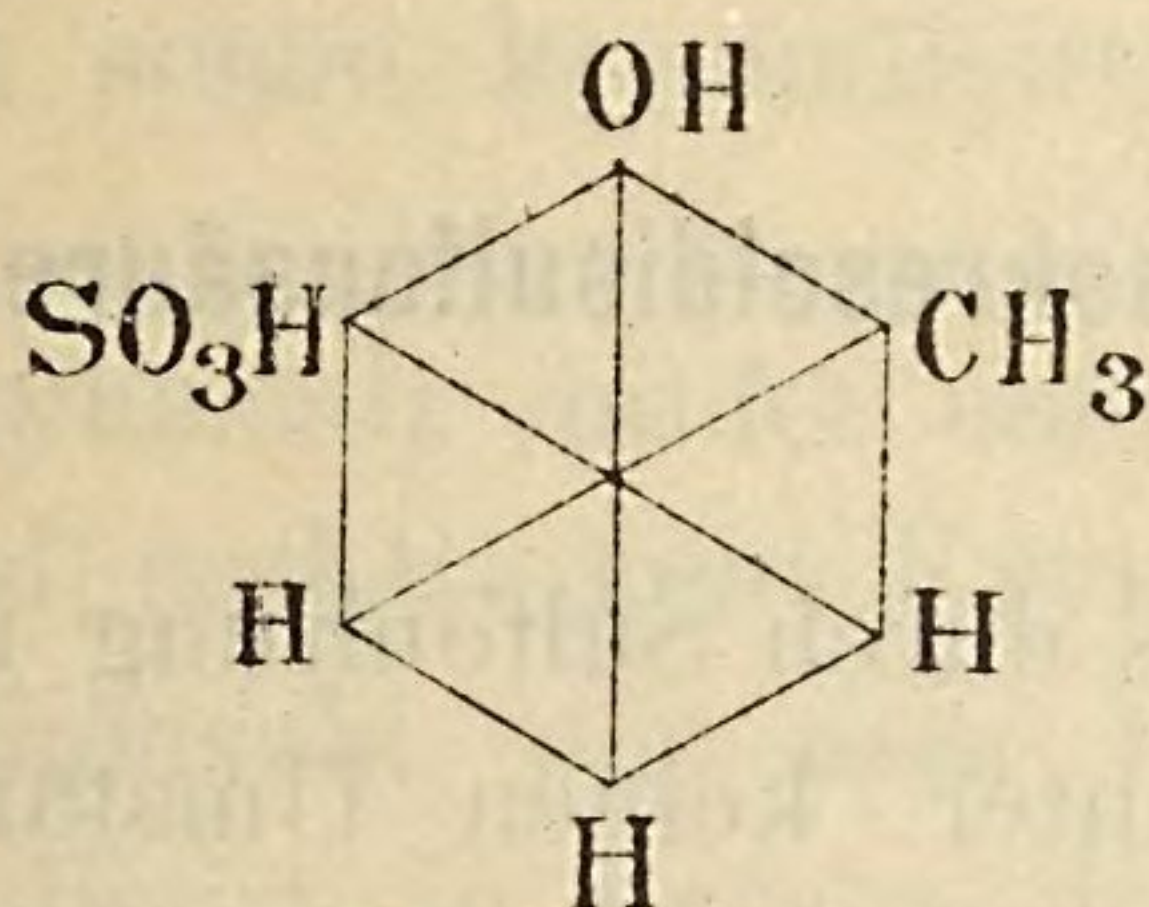
Nach den bekannten Substitutionsregeln erscheint für die gebromte Säure die Structur:



wahrscheinlicher als die Structur:



Die in der Kälte gebildete Sulfonsäure des Orthokresols ist demnach wahrscheinlich als Orthokresolorthosulfonsäure von der Formel:



aufzufassen, womit die Thatsache gut stimmt, dass aus ihr durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure dasselbe Dinitroorthokresol entsteht, das auch aus der Parasulfonsäure erhalten wird. **Direct bewiesen** ist diese Structur **jedoch noch nicht**.

Orthokresoldisulfonsäure.

Während es durch Sulfonirung mit englischer Schwefelsäure unter keinen Umständen gelingt, mehr als eine Sulfongruppe in das Orthokresol einzuführen, gelingt dagegen die Darstellung einer Disulfonsäure durch Anwendung von rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Schwefelsäureanhydrid relativ leicht, wenn man das Sulfonirungsgemisch bis zur beginnenden Entwicklung von schwefliger Säure auf dem Wasserbade erwärmt.

Die in Wasser gegossene Masse wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat vom schwefelsauren Baryt zur Trockne verdampft.

Eine Analyse des rohen Baryumsalzes zeigte, dass fast reiner disulfonsaurer Baryt vorlag.

Baryum-Bestimmung.

0,6663 gr. angewandte Substanz ergaben:
 0,3081 gr. $\text{Ba SO}_4 = 0,2236$ gr. Ba
 $= 33,55\%$ Ba.

Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_7 \text{H}_6 \text{O} (\text{SO}_3)_2 \text{Ba}:$	
Ba = $33,90\%$	$33,55\%$.

Die Lösung der aus dem mit in Freiheit gesetzten Säure konnte bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden, dagegen gelingt es leicht, die Salze derselben durch doppelte Umsetzung in schön krystallisirtem Zustande zu erhalten.

Das Baryumsalz bildet undeutliche warzige Aggregate und enthält kein Krystallwasser.

Das Kaliumsalz, aus dem Baryumsalz dargestellt krystallisirt in kurzen flächenreichen gut ausgebildeten mono- oder triklinen Krystallen mit 2 aqu.

A n a l y s e.

0,6300 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,0605 \text{ H}_2\text{O} = 9,6\% \text{ H}_2\text{O}$$

und 0,5695 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0,2918 \text{ gr. K}_2\text{SO}_4 &= 0,1308 \text{ gr. K} \\ &= 22,9\% \text{ K.} \end{aligned}$$

Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_7 \text{ H}_6 \text{ O (SO}_3\text{K)}_2 + 2 \text{ aq.}:$	

$\text{H}_2\text{O} = 10,2\%$	$9,6\%$
-------------------------------	---------

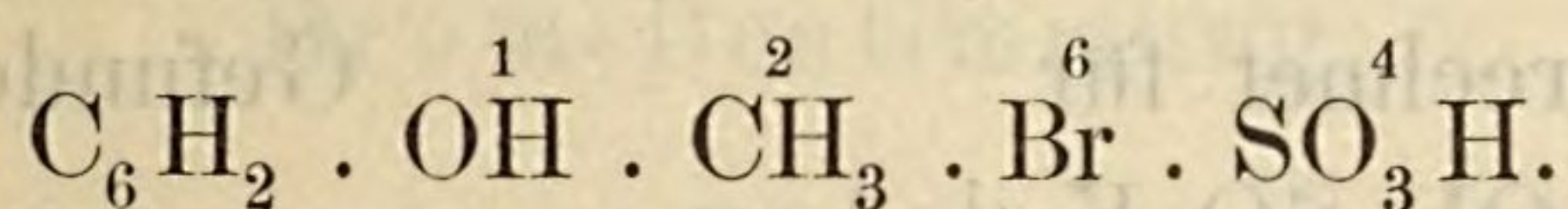
$\text{K} = 22,6\%$	$22,9\%.$
---------------------	-----------

Die Bestimmung bezieht sich auf wasserfreie Substanz. Das Kupfersalz bildet hübsche blaugrüne in Wasser sehr lösliche Tafeln.

Das Bleisalz, aus der freien Säure, bildet leicht lösliche concentrisch gruppirte prismatische Krystalle.

Um die Structur der im Bisherigen beschriebenen Sulfonsäuren noch besser begründen zu können, habe ich die Einwirkung von Brom auf die Orthokresolparasulfonsäure und die zweite Sulfonsäure studirt und die so dargestellten Säuren mit der durch Sulfonirung des Parabromkresols zu erhaltenden verglichen.

Orthobromorthokresolparasulfonsäure :



Durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigtes Kaliumsalz der Parasulfonsäure wurde in der hinreichenden Menge Wasser gelöst, und zu der erkalteten Flüssigkeit tropfenweise eine Eisessiglösung von Brom so lange zugesetzt, als das Brom noch rasch verschwand. Die erhaltene Lösung wurde zunächst zur Entfernung von etwa gebildetem Dibromkresol mit Aether ausgeschüttelt und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Kaliumsalz der bromirten Säure in ziemlich leicht löslichen wasserhaltigen Prismen aus. Ausbeute quantitativ. Zur Reinigung wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt und lufttrocken analysirt.

Wasser-Bestimmung.

0,2570 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,143 gr. $\text{H}_2\text{O} = 5,5\% \text{H}_2\text{O}.$

Kalium-Bestimmung.

0,2427 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,0691 gr. $K_2SO_4 = 0,0310$ gr. K

$= 12,78\%$ K.

Berechnet für	Gefunden:
$C_7 H_5 Br OH SO_3 K + 1 aq.:$	

$H_2O = 5,6\%$	$5,5\%$
----------------	---------

$K^* = 12,78\%$	$12,78\%$.
-----------------	-------------

Das **Baryumsalz** auf Zusatz von Chlorbaryum zur heissen Lösung des in schwer löslichen, verfilzten Nadeln auskrystallisirend, gab bei der Analyse:

Wasser-Bestimmung.

0,3115 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,0195 gr. $H_2O = 6,2\%$ H_2O .

Berechnet für	Gefunden:
$(C_7 H_6 . Br SO_4)_2 Ba + 2\frac{1}{2} aq.:$	

$H_2O = 6,3\%$	$6,2\%$.
----------------	-----------

* Die K Best. bezieht sich auf wasserfr. Salz.

Baryum-Bestimmung.

0,4222 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,1467 \text{ gr. Ba SO}_4 = 0,0862 \text{ gr. Ba} \\ = 20,40\% \text{ Ba.}$$

Brom-Bestimmung.

0,3160 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,1789 \text{ gr. Ag. Ba} = 0,0761 \text{ gr. Ba} \\ = 24,09\% \text{ Ba.}$$

Berechnet für wasserfr. Salz:

Gefunden:

$$\text{Ba} = 20,47\%$$

$$20,42\%$$

$$\text{Br} = 23,91\%$$

$$24,09\%.$$

Das **Bleisalz** bildet weisse, atlasglänzende, prismatische, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle mit 3 Molekülen Wasser.

Berechnet für

Gefunden:

$(\text{C}_7\text{H}_6 \text{ Br SO}_4)_2, \text{Pb} + 3 \text{ aq.}:$

$$\text{H}_2\text{O} = 6,8\%$$

$$7,2\%.$$

Das **Silbersalz** bildet ziemlich leicht lösliche, gut ausgebildete, farblose, glänzende, durch Licht- einwirkung sich schnell braunfärbende Prismen mit 1 Mol. H_2O

W a s s e r - B e s t i m m u n g.

0,4357 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,0190 \text{ gr. H}_2\text{O} = 4,3\% \text{ H}_2\text{O}.$$

S i l b e r - B e s t i m m u n g.

0,4167 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0,1580 \text{ gr. Ag. Cl} &= 0,1190 \text{ gr. Ag} \\ &= 28,54\% \text{ Ag.} \end{aligned}$$

Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_7\text{H}_6 \text{ Br SO}_4 \text{ Ag} + 1 \text{ aq.}:$	
$\text{H}_2\text{O} = 4,5\%$	$4,3\%$.

Berechnet für wasserfr. Salz:	Gefunden:
$\text{Ag} = 28,8\%$	$28,54\%$.

Das **Calciumsalz** krystallisirt in leicht löslichen, seidenglänzenden Prismen und Nadeln mit 3 Mol. H_2O .

W a s s e r - B e s t i m m u n g.

0,6178 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,0733 \text{ gr. H}_2\text{O} = 11,8\%.$$

Berechnet für	Gefunden:
$(\text{C}_7\text{H}_6 \text{ Br SO}_4)_2 \text{ Ca} + 4 \text{ aq.}:$	
$\text{H}_2\text{O} = 11,02\%$	$11,8\%$.

Calcium-Bestimmung.

0,5445 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,1390 \text{ gr. Ca SO}_4 = 0,0364 \text{ gr. Ca} \\ = 6,84\% \text{ Ca.}$$

Berechnet für wasserfr. Salz:	Gefunden:
$\text{Ca} = 6,99\%$	$6,84\%$.

Das **Kupfersalz** bildet leicht lösliche, schön blau-grüne Blättchen.

Die freie Säure, aus dem Baryumsalz durch Zersetzen mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure erhalten, bildet nach dem Eindampfen der Lösung und kurzem Stehen im Exsiccator eine krystallinisch blättrige Masse, welche nach dem Abpressen und Trocknen bei 95° C. im Krystallwasser schmilzt.

Elementaranalyse.

0,4895 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,5740 \text{ CO}_2 = 31,99\% \text{ C} \\ \text{und } 0,1166 \text{ gr. H}_2\text{O} = 2,68\% \text{ H.}$$

Exsiccatorrockene Substanz ergab:

Berechnet für	Gefunden:
$C_7 H_7 Br SO_4$:	
C = 31,46%	31,99%
H = 2,62%	2,68%.

Oxydation der Bromkresolsulfonsäure mit Chromsäure.

Wurde die kalt bereitete Lösung der Säure vorsichtig und allmählig unter Kühlung mit einem geringen Ueberschusse von Chromsäure versetzt, so trübte sich die Lösung nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines gelblichen krystallinischen Niederschlages. Nach dem Ausschütteln mit Aether hinterliess derselbe eine gelbe krystallinische Masse.

Sie wurde sublimirt und ergab eine reichliche Menge gelber, glänzender, flacher Nadeln, welche scharf bei 93—94° C. (uncorr.) schmelzen und sich in allen Eigenschaften mit dem aus Bibromorthokresol erhaltenen schon beschriebenen Metabromtoluchinon identisch erwiesen.

Brombestimmung.

0,2500 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,2348 \text{ gr. Ag. Br} = 0,0992 \text{ gr. Br} \\ = 39,9\%$$

Berechnet für $C_7 H_5 Br O_2$:

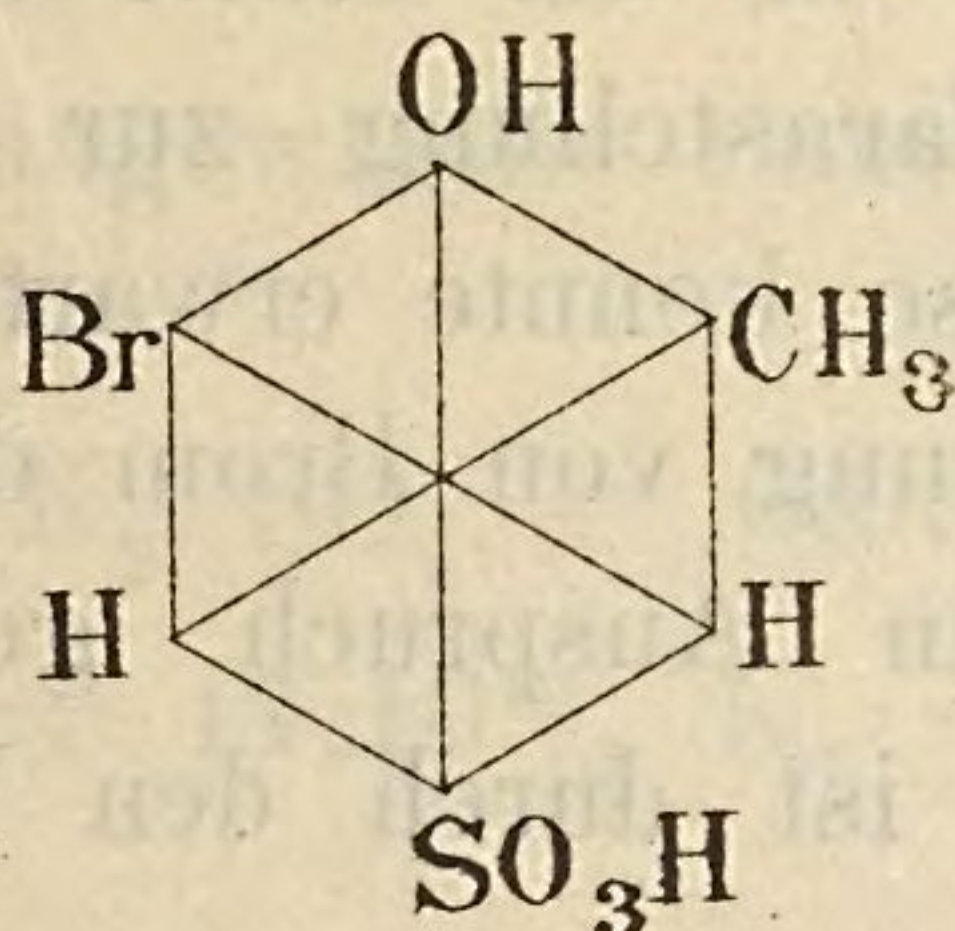
Br = 39,8%

Gefunden:

39,9%.

Durch Behandlung mit Salpetersäure in der schon öfter beschriebenen Weise gab die bromirte Säure Dinitroorthokresol vom Schmelzpunkt 85 bis 86° C.

Durch Vorstehendes ist somit der Beweis geliefert, dass die Monobromorthokresolparasulfonsäure die Structur:



hat.

Bromirung der nur in der Kälte entstehenden

Orthokresolsulfonsäure.

Da in der in der Kälte entstandenen Sulfonsäure die Parastellung zur Hydroxylgruppe noch frei ist, so konnte erwartet werden, dass bei der Einwirkung von Brom diese Stelle durch das Halogen in Anspruch genommen würde. Dieser Schluss ist durch den Versuch gerechtfertigt worden.

Wird das Kalisalz der in der Kälte entstehenden Säure in derselben Weise, wie es weiter oben gelegentlich der Darstellung von Orthobromorthokresolparasulfonsäure beschrieben worden ist, bromirt, so scheidet sich bei Anwendung nur einigermaßen concentrirter Lösungen das schwerlösliche Kalisalz der bromirten Säure schon während der Operation in glänzenden Schuppen aus. Dieses Kalisalz unterscheidet sich von dem der vorher beschriebenen isomeren Säure so wesentlich, dass eine Verwechslung ausgeschlossen ist: Es ist in kaltem Wasser wenig löslich und krystallwasserfrei, während das Isomere in leicht löslichen Nadeln mit einem Molekül Wasser krystallisirt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Wasser-Bestimmung.

0,3075 gr. Substanz ergaben:

$$0,011 \text{ gr. H}_2\text{O} = 3,7\% \text{ H}_2\text{O}.$$

Kalium-Bestimmung.

0,2960 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0,1129 \text{ gr. K}_2\text{SO}_4 &= 0,0506 \text{ gr. K} \\ &= 17,10\% \text{ K.} \end{aligned}$$

Berechnet für	Gefunden:
---------------	-----------

$\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{Br} \cdot \text{SO}_3\text{K}$:

$\text{H}_2\text{O} =$	$0,00\%$	$3,7\%$
$\text{K} =$	$17,26\%$	$17,10\%$

Für 1 Molekel H_2O berechnet sich $6,9\%$.

Durch Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung wird kein Chinon erhalten, sondern unter totaler Zerstörung der Säure Brom freigemacht.

Bei Behandlung mit Salpetersäure wird hingegen ziemlich glatt gewöhnliches Dinitroorthokresol erhalten.

Endgültiger Aufschluss über die Stellung des Bromatoms musste erlangt werden, wenn der Nachweis geliefert werden konnte, dass die durch Sulfonirung des Parabromkresols zu erhaltende Säure mit der, durch Bromirung der in der Kälte entstehenden Sulfonsäure dargestellten Bromkresolsulfonsäure identisch ist: Und dies ist in der That der Fall.

Sulfonirung des Parabromkresols.

Parabromorthokresol wurde mit Anhydridhaltiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erhitzt, nach dem Verdünnen mit Wasser mit Baryumcarbonat neutralisirt und die vom Baryum-Sulphate abfiltrirte Lösung zur Krystallisation eingedampft. Das beim Erkalten sich ausscheidende Baryumsalz erwies sich als vollständig identisch mit dem durch Bromirung der nur in der Kälte entstehenden Sulfonsäure erhaltenen.

Die Identität wurde ferner nachgewiesen durch die Ueberführung in das Kalisalz, wasserfreie schwerlösliche Schuppen, sowie durch das gleiche Verhalten bei der Oxydation mit Croomsäure und bei der Nitrirung.

Chlorirung des Parabromorthokresols.

Ein Versuch, das Parabromkresol zu chloriren, erschien darum von Interesse, weil zu erwarten war, dass, falls das Brom die Parastellung einnimmt, durch Oxydation eines Monochlorparabromkresols das bereits früher von Claus und Schweitzer erhaltene Monochlortoluchinon entstehen werde: Ein diesbezüglicher Versuch lieferte in in der That das erwartete Resultat.

Da Chlor nach bereits früher gemachten Erfahrungen auf Orthokresol weit heftiger einwirkt als Brom, so war es möglich, dass bei der Chlorirung des Monobromkresols gleichzeitig mit dem Eintritt eines Chloratoms an die Stelle von Wasserstoff auch das Bromatom ganz oder theilweise durch Chlor verdrängt würde. Es kam daher erstens darauf an, dass nur mit der genau hinreichenden Menge Chlor chlorirt, und zweitens die Einwirkung des Chlors durch passende Verdünnung mit einem indifferenten Gase so viel als möglich gemässigt wurde.

Es gelang dieses Ziel zu erreichen, als auf folgende Weise gearbeitet wurde:

In einem mit dreifach durchbohrten Stopfen verschlossenen Kolben, der mit Scheidetrichter versehen war, worin sich die für ein Molekül Chlor

berechnete Menge Kaliumpermanganatlösung befand, und der einerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate, andererseits mit einem in die zu chlorirende Lösung eintauchenden Gasleitungsrohr in Verbindung stand, wurde ein Ueberschuss concentrirter Salzsäure gegeben, und durch langsames Zutropfen der Permanganatlösung in die fast zum Sieden erhitzte Salzsäure unter gleichzeitigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes das Chlor entwickelt. Das Monobromkresol wurde in Eisessig gelöst und während des Zuleitens des Chlors unter fortwährendem Umschwenken mit kaltem Wasser gekühlt. Fast sogleich scheidet sich das in Eisessig schwer lösliche Chlorbromderivat als bald krystallinisch erstarrendes Oel fast quantitativ aus. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde abfiltrirt und der Rückstand sublimirt. So wurden schöne farblose Nadeln von ähnlichem Aussehen wie das Dibromkresol erhalten, deren Schmelzpunkt bei 43° C. liegt, also 14 Grad niedriger als der des Dibromkresols, welches bei 56 bis 57° C. schmilzt.

Chlor- und Brom-Bestimmung.

0,4675 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,7090 \text{ Ag. Br} + \text{Cl} = 0,247 \text{ gr. Ba} + \text{Cl} \\ = 52,8\%.$$

Berechnet für

Gefunden:

$\text{C}_7 \text{ H}_7 \text{ Cl Br O}$:

$$\text{Cl} + \text{Br} = 52,14\%$$

$$52,80\%.$$

Die Oxydation des Chlorbromkresols wurde in der beim Dibromkresol beschriebenen Weise ausgeführt und lieferte in guter Ausbeute das von Claus und Schweizer¹⁾ durch Oxydation des Dichlorkresols erhaltene Monochlortoluchinon vom Schmelzpunkt 90°C. (uncorr.) Das daraus erhaltene Hydrochinon schmilzt bei 115°C. (uncorr.) und bildet, durch Sublimation gereinigt, farblose Nadeln, welche sich durch Luftoxydation sehr bald dunkelviolett färben. Es sublimiert langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Parachlorkresol.

Wird Kresol in Chloroform-Lösung mit der berechneten Menge Chlor nach der bei der Chlorirung des Parabromkresols angewandten Methode behandelt, so erhält man Parachlorkresol als lange flüssig bleibendes Oel, welches nur schwierig zum Erstarren gebracht werden konnte. Die durch vorsichtige Sublimation erhaltenen Kristalle schmelzen bei 33°C. (uncorr.) und sieden bei $210\text{—}220^{\circ}\text{C.}$ (uncorr.)

¹⁾ Berl. Ber. 16. p. 1601.

Chlor-Bestimmung.

0,4015 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0,3897 \text{ gr. Ag. Cl} &= 0,0971 \text{ gr. Cl} \\ &= 24,20\% \text{ Cl.} \end{aligned}$$

Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl} \cdot \text{OH}$:	
$\text{Cl} = 24,90\%$	$24,20\%$.

Dass Parachlororthokresol vorliegt, zeigte das Resultat der Bromirung und Oxydation des erhaltenen Parachlororthobromkresols mit Chromsäure, wobei Metabromtoluchinon vom Schmelzpunkt 93°C . und allen dasselbe kennzeichnenden Eigenschaften erhalten wurde.

Jodirung der Orthokresolsulfonsäuren.

Die über Erwarten glatte Bildung von metabrom-Toluchinon bei der Oxydation der orthobrom-orthokresolparasulfonsäure führte zu der Vermuthung, dass durch entsprechende Behandlung einer Jodorthokresolparasulfonsäure ein Jodderivat des Toluchinons würde erhalten werden können.

Dieser Gedanke erschien auch desshalb besonders verlockend, weil jodirte Chinone bis vor kurzem so gut wie nicht bekannt waren.

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Kehrman habe ich daher die Jodderivate der beiden Kresol-

monosulfonsäuren etwas näher studirt, und es hat sich gezeigt, dass dieselben den schon beschriebenen Bromverbindungen durchaus entsprechen.

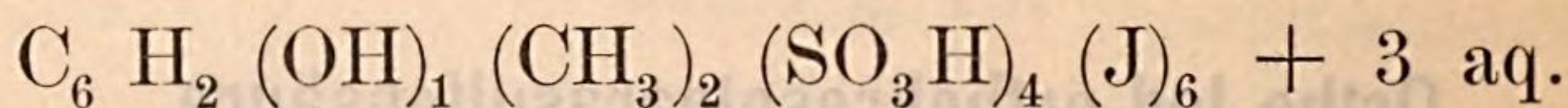
Ortho-Jod-orthokresolparasulfonsäure.

Ein Molekül des reinen in farblosen Prismen krystallisirten Kaliumsalzes der Orthokresolparasulfonsäure wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angewässert, und unter gutem Schütteln tropfenweise mit einem Atom Jod in Gestalt der gemischten Lösung der theoretischen Mengen Jodkalium und jodsaurem Kali versetzt. Nachdem alles Jod eingetragen war, wurde die rothbraungefärbte, nach Chinon riechende Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten eine aus freiem Jod und Jodtoluchinon bestehende krystallinische Masse hinterliess.

Die von dem Aether getrennte Lösung der jodirten Säure wurde mit Ammoniak annähernd neutralisirt und auf dem Wasserbade bis zur Krystallhaut eingedampft. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene, aus dem Kalium und Ammoniumsalze der jodirten Säure bestehende Krystallmasse wurde nach dem Absaugen in heissem Wasser gelöst und mit einer überschüssigen concentrirten Lösung von Chlorbaryum vermischt. Nach dem Erkalten schied sich das Baryumsalz fast quantitativ in noch etwas bräunlich gefärbten dicht verfilzten Nadeln ab. Zur Reinigung wurde dasselbe

unter Zusatz von Thierkohle aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Orthojodorthokresolsulfonsäure.



Zur Darstellung der freien Säure wurde das mit Wasser zu einem dicken Brei angerührte Baryumsalz mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die vom Baryum-Sulphate abfiltrirte Lösung zuerst auf dem Wasserbade, nachher im Exsiccator zur Krystallisation verdunstet. Nach längerem Stehen erstarrte die ganze Masse zu einem aus blättrigen Krystallen bestehenden Kuchen, welcher zur Entfernung der anhängenden Mutterlauge zunächst zwischen Fliesspapier, nachher auf einem Thonteller abgesaugt wurde. Die exsiccatorrockene Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für	Gefunden:
$\text{C}_6 \text{H}_2 \text{OH}, \text{CH}_3 \text{SO}_3 \text{H J} + 3 \text{ aq.}:$	
C = 23,26%	23,23%
H = 3,60%	3,52%

Das Baryumsalz krystallisirt mit 4 H_2O in hübschen farblosen, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslichen Nadeln.

1,0350 Grm. verloren bei 120°
0,0815 Grm. H_2O .

Berechnet für 4 aqu.: Gefunden:

$\text{H}_2\text{O} = 8,63\%$ $7,87\%$

0,5050 gr. des bei 120° constant getrockneten Salzes gaben:

0,3072 gr. Jodsilber und

0,1517 gr. Ba SO_4 .

Berechnet für wasserfreie Substanz: Gefunden:

J = $33,28\%$ $32,87\%$

Ba = $17,95\%$ $17,66\%$

Aus dem Baryumsalz können durch Umsetzung mit Sulfaten die übrigen Salze leicht erhalten werden.

Das Kalium-Salz krystallisirt aus kochend gesättigter Lösung in concentrisch gruppirten haarfeinen Nadeln, welche sich beim Stehen unter der Flüssigkeit in der Kälte allmählig in kurze dicke Tafeln verwandeln.

Das Kupfer-Salz bildet ziemlich leicht lösliche, schöne hellblaue blättrige Krystalle.

Das Blei-Salz bildet dem Baryum-Salz ähnliche glänzende, schwer lösliche Nadeln.

Metajodtoluchinon.

Wie erwartet wurde, gibt die jodirte Orthokresolparasulfonsäure bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung sehr glatt

Monojodtoluchinon. Die Oxydation wurde in derselben Weise ausgeführt, wie sie bei der bromirten Säure früher beschrieben wurde. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Krystallmasse wird zunächst zur Entfernung des anhaftenden Jods kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf vorsichtig sublimirt. Es wurden so prächtige, schön rothgelbe, lange Nadeln von schwachem Chinongeruch erhalten, welche bei 115° C. (uncorr.) schmelzen und bei der Analyse für Monojodtoluchinon berechnete Zahlen ergaben:

Elementar-Analyse.

0,4353 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,0914 gr. H_2O = $2,3\%$ H

und 0,5474 gr. CO_2 = $34,2\%$ C.

Berechnet für $\text{C}_7 \text{H}_5 \text{JO}_2$:	Gefunden :
---	------------

C = $33,87\%$	$34,20\%$
---------------	-----------

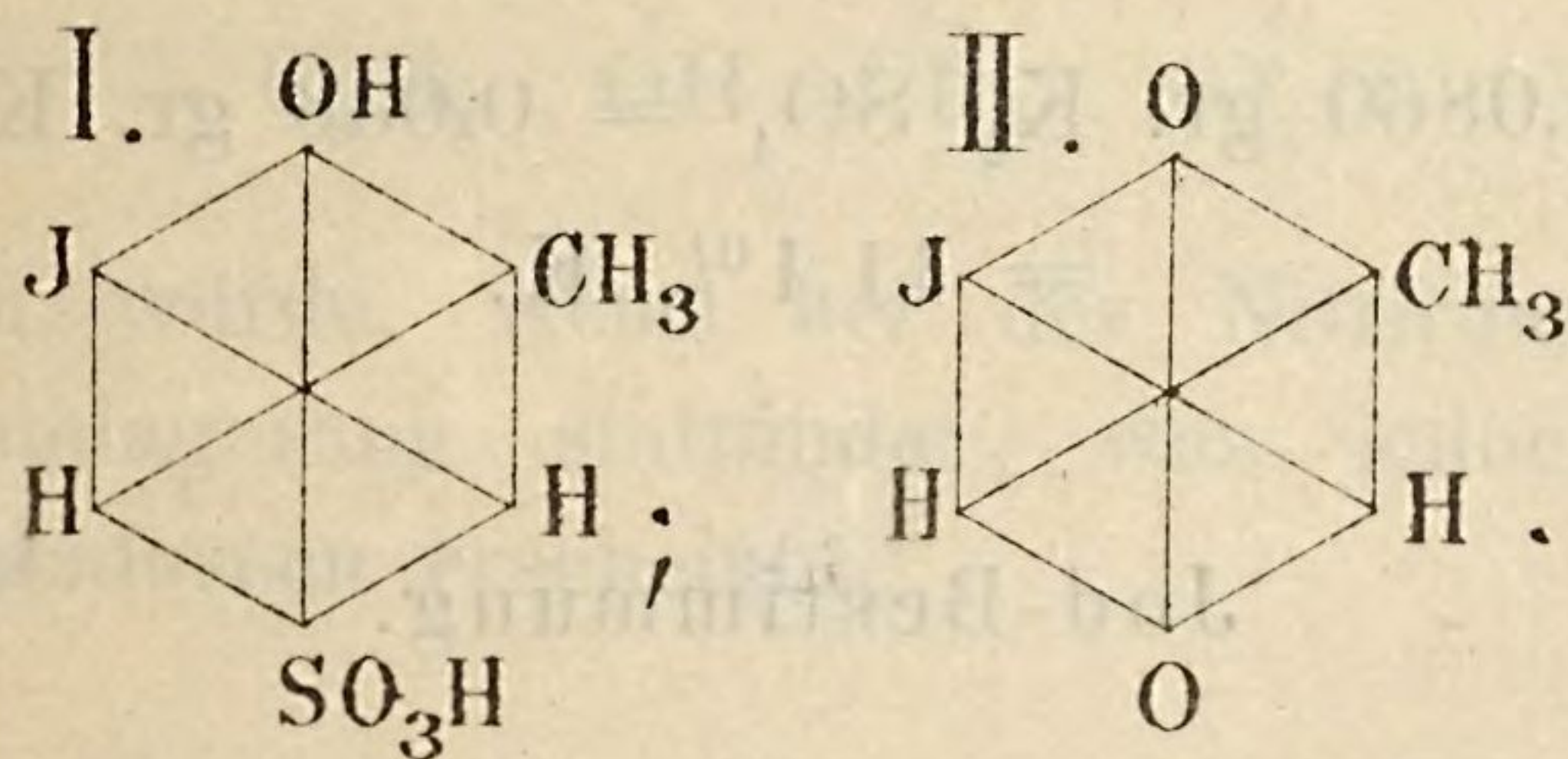
H = $2,01\%$	$2,30\%$
--------------	----------

Das Monojodtoluchinon ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol kaum, in Aether und Chloform ziemlich leicht löslich, bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig flüchtig. Durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit wenig verdünnter salzsaurer Zinnchlorürlösung wird es leicht redu-

cirt, jedoch habe ich das entstehende Hydrochinon nicht näher untersucht.

Durch kalte concentrirte Salpetersäure werden Jod und Sulfogruppe der Orthojodorthokresolparasulfonsäure durch Nitrogruppen ersetzt, und Dinitroorthokresol vom Schmelzpunkt 85—86° C. erhalten.

Hieraus lässt sich der auch aus den Orientierungsregeln sich ergebende Schluss ziehen, dass der Jodkresolsulfonsäure die Structur I, und dem Jodtoluchinon die Formel II zukommt:



Jodirung der in der Kälte entstehenden Orthokresolsulfonsäure.

Wurde das mit 1 H₂O in glänzenden Blättchen krystallisirte Kaliumsalz dieser Säure mit 1 Atom Jod in der beschriebenen Weise jodirt, so

schied sich ein sehr schwer lösliches Kaliumsalz in blättrigen Krystallen aus, welches von dem Salze der Orthojodorthokresolparasulfonsäure durchaus verschieden ist. Es ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem löslich und enthält kein Krystallwasser. Es gleicht ganz dem Kaliumsalze der Parabromorthokresolorthosulfonsäure.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes gab folgende Zahlen:

Kalium-Bestimmung.

0,3422 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$\begin{aligned} 0,0860 \text{ gr. } K_2 SO_4 &= 0,038 \text{ gr. } K \\ &= 11,1\% K. \end{aligned}$$

Jod-Bestimmung.

0,3865 gr. angewandte Substanz ergaben:

$$0,2430 \text{ gr. Ag. J} = 0,131 \text{ J} = 34,0\% \text{ J.}$$

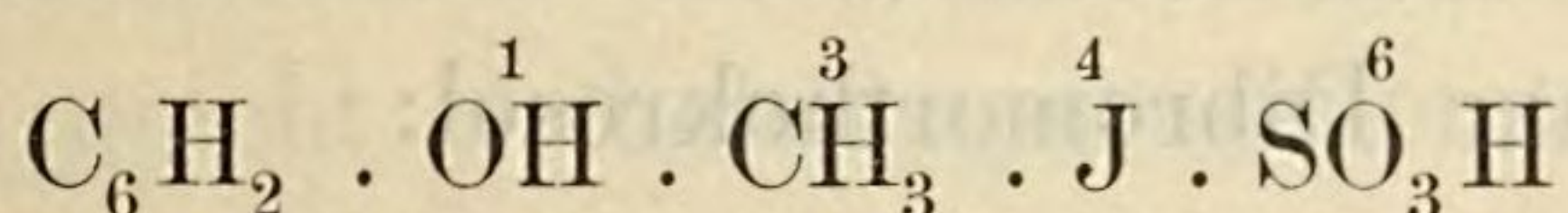
Berechnet für	Gefunden:
$C_7 H_5 OH \cdot J \cdot SO_3 K$:	

$K = 11,07\%$	$11,1\%$
$J = 36,07\%$	$34,0\%.$

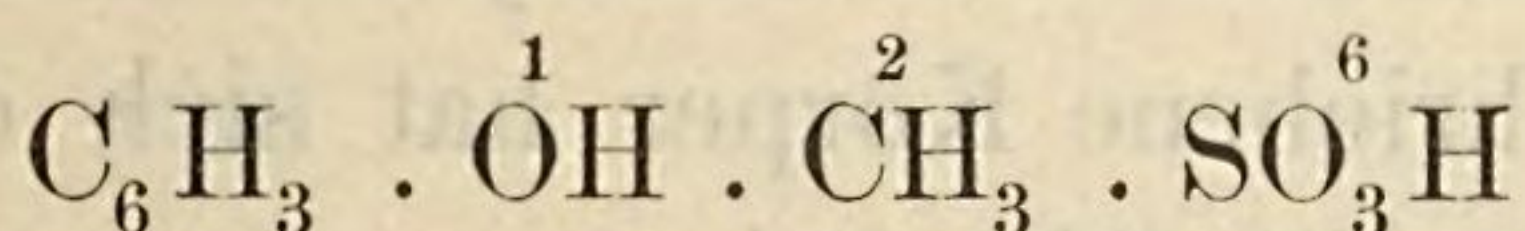
Auf Zusatz von Chlorbaryum zu seiner Lösung fällt fast momentan ein körnig krystal-

linischer Niederschlag des Baryumsalzes aus, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

Durch Oxydation mit Chromsäure liefert diese Säure kein Jodtoluchinon, sondern wird zerstört, aber mit starker kalter Salpetersäure wird sehr glatt Dinitroorthokresol vom Schmelzpunkt 85—86° C. gebildet, woraus für die jodirte Säure die Structur



und für die in der Kälte entstehende Sulfonsäure die Structur

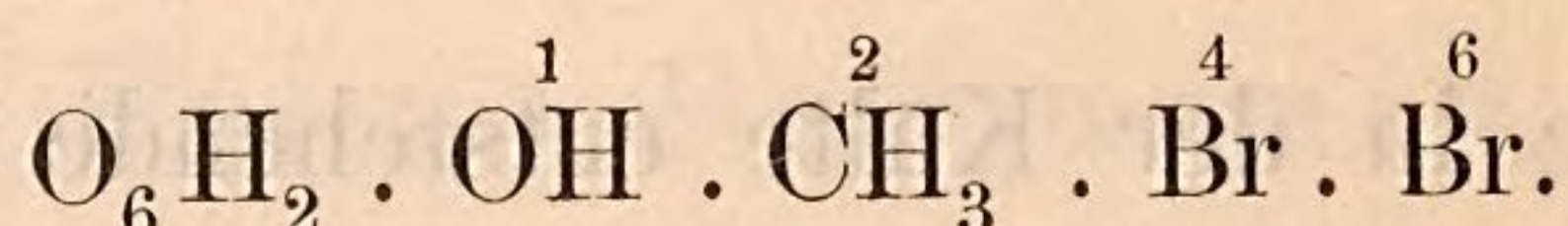


folgern würde, wenn bei der Nitrirung keine Atomumlagerung stattfindet, was jedoch nicht ausgeschlossen erscheint.

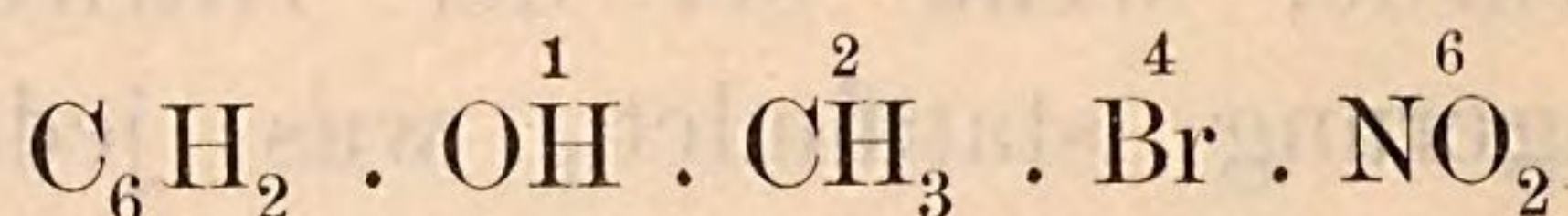
Zusammenfassung der erlangten Resultate.

I. Durch Diazotiren des Parabromorthotoluidins entsteht das gleiche Parabromorthokresol, wie durch Bromiren des Orthokresols mit 1 Molekül Brom.

II. Durch Bromiren mit überschüssigem Brom entsteht nur Dibromorthokresol:



III. Der von Wroblevsky als Parabromorthokresol beschriebene Körper hat sich dagegen als Orthonitroparabromkresol:



erwiesen.

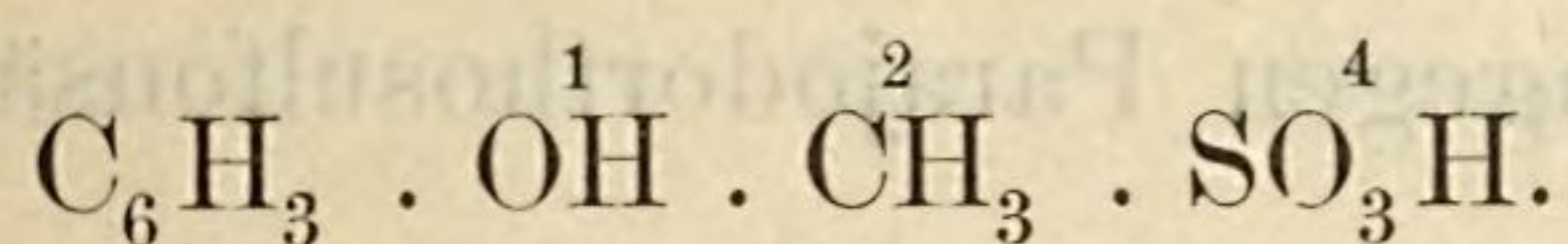
IV. Monobromkresol liefert bei der Oxydation kein Toluchinon.

V. Dibromkresol gibt hierbei ein Monobromtoluchinon.

VI. Dagegen gibt das durch Chloriren des Parabromkresols erhaltene Chlorparabromorthokresol vom Smp. 43° C. Monochlortoluchinon von Smp. 90° C.

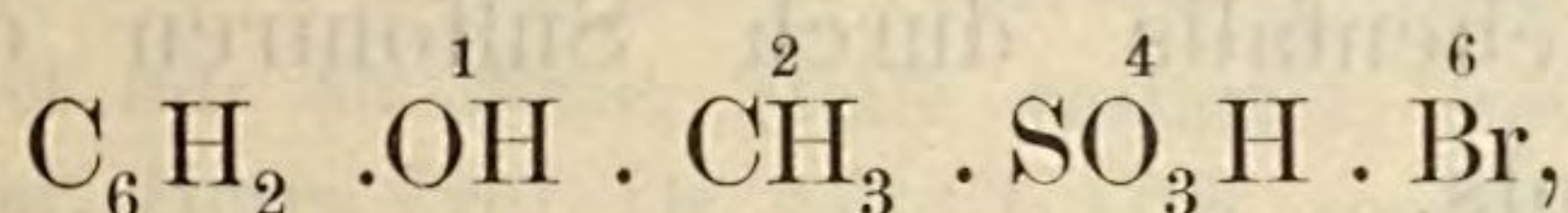
VII. Durch vorsichtiges Chloriren des Orthokresols entsteht Parachlororthokresol, dessen Bromderivat bei der Oxydation Monobromtoluchinon vom Smp. 93° C. liefert.

VIII. Durch Sulfoniren des Orthokresols entsteht in der Kälte entgegen der Angabe von A. Hantke hauptsächlich Orthokresolorthosulfonsäure neben weniger Orthokresolparasulfonsäure:



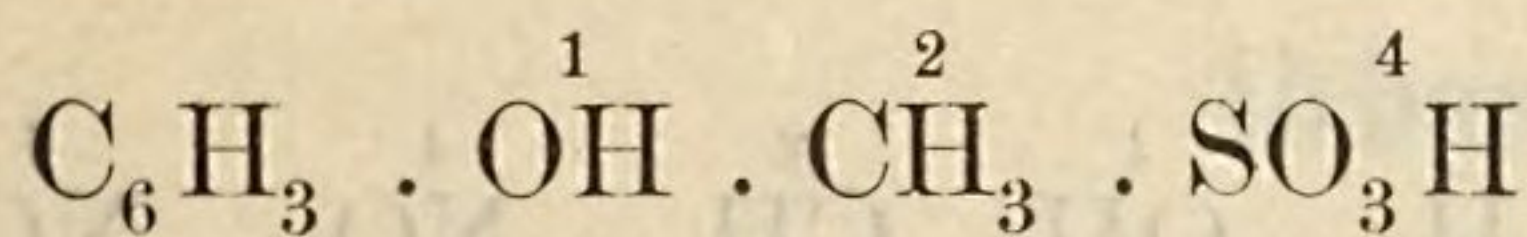
Letztere entsteht in der Wärme allein.

IX. Durch Bromiren der Orthokresolparasulfonsäure entsteht Orthobromparasulfonsäure:

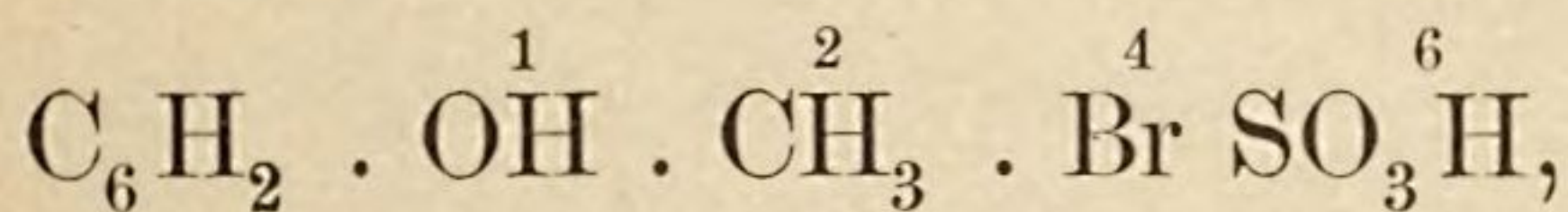


welche durch Oxydation in Metabromtoluchinon übergeführt wird.

X. Durch Bromiren der Orthokresolorthosulfonsäure:



entsteht dagegen Parabromorthosulfonsäure:



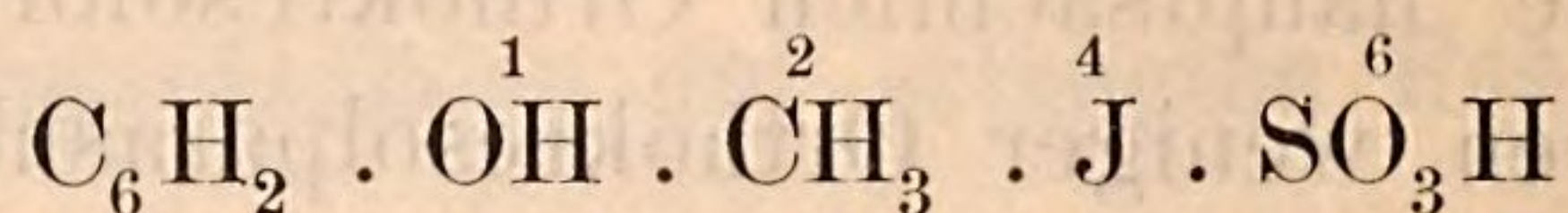
welche bei der Oxydation kein Chinon liefert.

XI. Durch Jodirung der Orthokresolparasulfonsäure entsteht Orthojodparasulfonsäure:

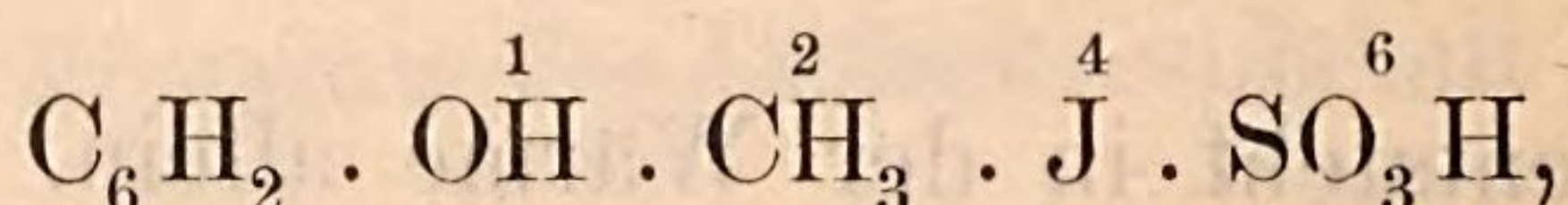


welche durch Oxydation in Metajodtoluchinon übergeführt wird.

XII. Durch Jodirung der Orthokresolortho-sulfonsäure:



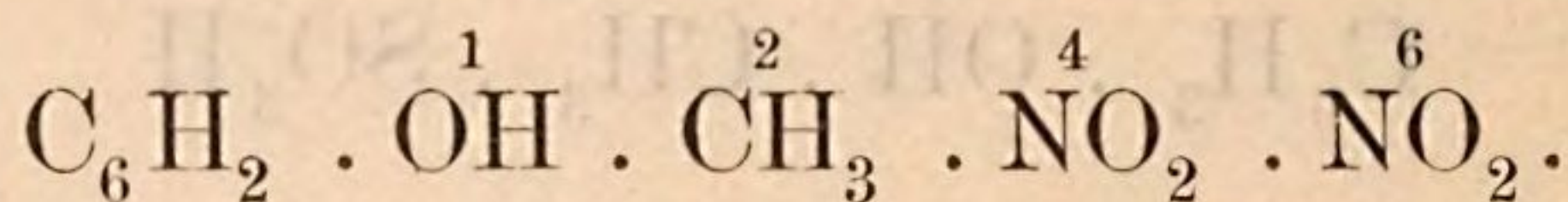
entsteht dagegen Parajodorthosulfonsäure:



welche bei der Oxydation kein Chinon liefert.

XIII. Die Parabromorthokresolsulfonsäure entsteht ebenfalls durch Sulfoniren des Parabromkresols.

XIV. Sämmtliche im Vorhergehenden genannten Disubstitutionsproducte des Orthokresols geben mit Ausnahme der Chinone bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure Dinitroorthokresol von der Structur:



Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. CLAUS ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS, sowie Herrn Dr. FR. KEHRMANN für die mir bei meiner Arbeit in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung, und ebenso den Herren Prof. Dr. C. WILLGERODT und Prof. Dr. C. ELBS für ihr lebhaftes Interesse an den Versuchen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1888.

Urban A. Jackson.

Vorherige Arbeit wurde in Freiburger Universitätsblättern
trotzdem unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. CLAUDS ausgeführt.
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochver-
ehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. CLAUDS, sowie Herrn Dr. R.
KREHMANN für die mir bei dieser Arbeit in höchst anerkennens-
werther Weise zu Theil gewesenen Unterstützung, und ebenso den
Herrn Prof. Dr. G. WILHELM ROBERT und Frau Dr. E. KIRSCH für
die lebhafteste Interesse an den Versuchen meinen verbindlichsten
Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1888.

Urban A. Jackson.

Jackson, Urban Arthur

Ueber Halogen-Derivate und Sulfonsäuren des Ortho-Kresols

Freiburg in Baden 1888

Diss.chem. 8-72/79#Beibd.74

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11825464-0